COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-TREIZIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1971

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1971

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'éléments étrangers à effet de taille négatif sur la restauration de l'aluminium irradié aux neutrons rapides à* 78 K. Note (*) de Mmes **Colette Dimitrov**, **Francine Moreau** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence de faibles quantités de chrome, de cuivre ou de vanadium dans l'aluminium irradié entraîne une augmentation du stade III de restauration. Ce résultat est en accord avec un modèle d'interaction élastique entre atomes étrangers et défauts interstitiels d'irradiation. L'effet d'additions de titane n'est pas expliqué dans ce modèle.

Nous avons précédemment montré que les phénomènes de restauration observés après irradiation aux neutrons rapides à 78 K, dans des échantillons d'aluminium pur contenant de faibles teneurs en magnésium, argent ou cuivre, dépendaient de la distorsion créée par l'élément étranger en solution solide dans le réseau de l'aluminium [(1), (2)]. En effet, la présence d'un élément d'addition dans le métal pur irradié produit un excès supplémentaire de résistivité qui s'élimine au cours de recuits isochrones, soit dans le domaine de températures du stade II, soit dans celui du stade III. Pour interpréter ces résultats, nous avons admis qu'une fraction des défauts interstitiels, créés au cours de l'irradiation à 78 K et mobiles à cette température, est piégée par les atomes d'impureté. Suivant la force de l'interaction interstitiel-atome étranger, l'élimination des interstitiels piégés s'effectue à plus ou moins haute température, entraînant soit un accroissement du stade III de restauration, soit l'apparition d'un stade II. L'hypothèse d'une interaction interstitiel-atome étranger de nature élastique, directement liée à l'effet de taille [(3), (4)], de l'atome de soluté dans l'aluminium, permet d'expliquer les processus de restauration observés dans les alliages (nous avons caractérisé l'effet de taille d'un atome étranger par la variation du paramètre réticulaire de sa solution solide dans l'aluminium). Les atomes étrangers qui créent soit une dilatation, soit une faible contraction du réseau piègent faiblement les interstitiels, dont la libération s'effectue à des températures relativement basses; dans ce cas, on observe un stade II de restauration (additions de magnésium, d'argent). Par contre, les éléments qui contractent fortement le réseau interagissent plus fortement avec les interstitiels; ceux-ci sont retenus jusqu'à des températures élevées et s'éliminent dans le domaine du stade III, dont l'amplitude est accrue (additions de cuivre).

Les seuls éléments étudiés jusqu'à présent dans l'aluminium, qui ne donnent pas de stade II de restauration après irradiation à 78 K, sont

le cuivre et le manganèse [(1), (5)]. Afin de préciser ce comportement, nous avons irradié dans les mêmes conditions, aux neutrons rapides à 78 K (13), des échantillons d'aluminium pur et d'aluminium additionné de titane (50.10^{-6} at.), de vanadium (61.10^{-6} at.), de chrome (150.10^{-6} at.), ou de cuivre (100.10^{-6} at.). Ces éléments à effet de taille négatif devraient, suivant notre interprétation, conduire à des phénomènes de restauration identiques à ceux observés en présence de cuivre ou de manganèse. La variation expérimentale du paramètre réticulaire de l'aluminium caractérisant l'effet de taille des différents solutés est reportée dans le tableau I. Exception faite pour le titane, les valeurs trouvées par différents auteurs sont en bon accord.

TABLEAU I

Élément d'addition	Variation expérimentale du paramètre (Å/at.)	Auteurs
Titane	—0,129	Bletry (6)
	—1,06	Falkenhagen et Hofmann (7); Tonejc et Bonefačic (8)
Cuivre	—0,486	Bletry (6)
	—0,485	Elwood et Silcock (9); Axon et Hume Rothery (10)
Vanadium	—0,579	Bletry (6)
	—0,585	Varich et coll. (11)
	—0,739	Falkenhagen et Hofmann (7)
Chrome	—0,688	Bletry (6)
	—0,828	Falkenhagen et Hofmann (7)
	—0,924	Burov et Varich (12)

L'excès de résistivité électrique mesuré après irradiation (tableau II), qui correspond à la quantité de défauts présents à 78 K, est plus important dans les alliages que dans le métal pur. Ce résultat paraît général, puisqu'il a été également obtenu sur les autres alliages étudiés [(2), (5)]. Les teneurs en élément étranger étant variables d'un alliage à l'autre, il est difficile de tirer des conclusions quantitatives d'après les valeurs précisées dans

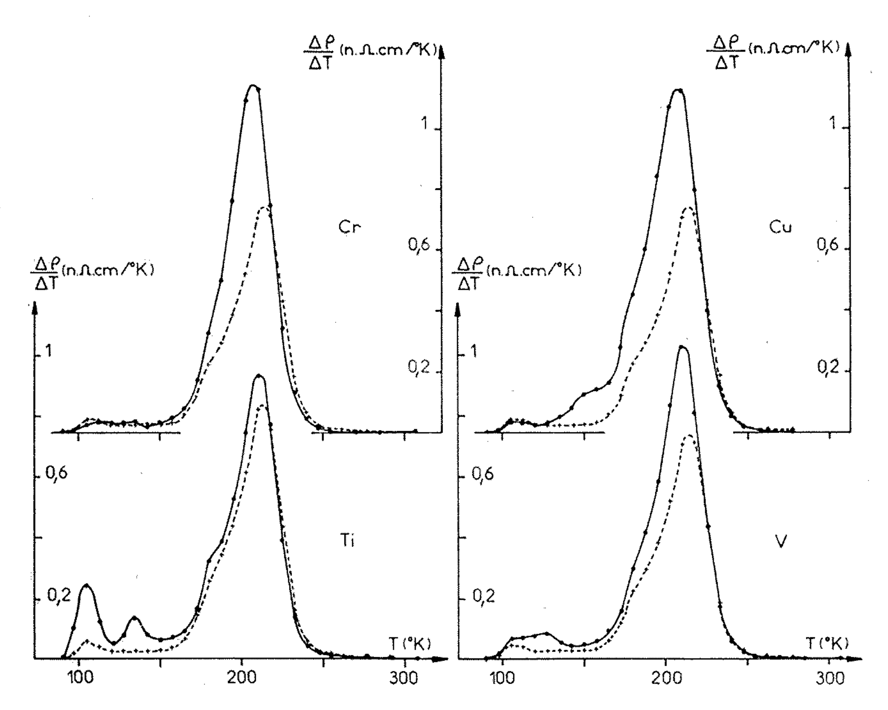
TABLEAU II

Irradiation	Dose (n/cm²) E > 1 MeV	Excès de résistivité créé par irradiation (n.Ω.cm) Al pur	Al + Ti (a)	Al + V (b)	Al + Cr (c)	Al + Cu (d)
M_5	$3,5 \pm 0,4.10^{17}$	30,53 ; 31,94	43,94	41,40	43,55 ; 42,74	55,74
M_6	$3,3 \pm 0,6.10^{17}$	33,61	41,96	–	–	–

(a) 0,005 at. %; (b) 0,006 at. %. (c) 0,015 at. %; (d) 0,010 at. %.

le tableau II. Seule la comparaison entre les additions de cuivre et de chrome permet d'affirmer que l'excès de résistivité dû aux défauts d'irradiation est plus faible dans ce dernier alliage.

La restauration des différents alliages est présentée, sur la figure, sous forme de courbes différentielles de recuits isochrones (7°,5, 30 mn). En



Courbes différentielles de recuits isochrones (7°,5, 30 mn)
de l'aluminium pur (trait interrompu)
et des alliages dilués : Al-Cr, Al-Cu, Al-V et Al-Ti (trait continu)

présence de chrome, de cuivre ou de vanadium, nous n'observons pratiquement pas de stade II, mais un accroissement du stade III. Il est possible de chiffrer ce résultat en considérant, par rapport au métal pur, l'excès supplémentaire de résistivité créé par irradiation. La fraction de cet excès qui guérit au stade II (80-157 K) est respectivement de 2, 12 et 18 % dans les trois alliages considérés. L'addition de titane n'entraîne pas les mêmes phénomènes de restauration que ceux observés ci-dessus. Un stade II apparaît, caractérisé sur les courbes différentielles par deux pics situés respectivement vers 105 et 134 K et le stade III est un peu amplifié.

Enfin, nous avons étudié la cinétique de guérison des défauts au cours du stade III, dans l'alliage contenant du chrome. Cette étude a montré que l'énergie d'activation du processus déterminée par la méthode de

Meechan et Brinkman est constante et égale à 0,62 ± 0,01 eV dans l'intervalle 165-218 K. En outre, seul l'excès de résistivité correspondant aux derniers 48 % du stade III s'élimine suivant une cinétique d'ordre 2. Ces résultats, en accord avec ceux précédemment obtenus sur les alliages Al-Mg, Al-Ag, Al-Cu ([1]), confirment que la valeur de l'énergie d'activation mesurée au stade III (0,59 ± 0,02 eV dans le métal pur) ne paraît pas influencée, aux erreurs d'expériences près, par l'addition d'éléments étrangers.

Le comportement, au cours de la restauration, des alliages Al-Cu, Al-V et Al-Cr est conforme au modèle que nous avons proposé : les éléments cuivre, vanadium et chrome qui ont des effets de taille fortement négatifs dans l'aluminium, devraient piéger fortement les interstitiels et donc augmenter l'amplitude du stade III. C'est bien ce phénomène que nous avons observé. Par contre, les résultats obtenus en présence de titane sont différents. Une première explication est basée sur la valeur faible proposée par Bletry ([6]) pour la variation du paramètre de la solution solide Al-Ti. Il en résulterait une interaction faible entre les interstitiels et les atomes de titane, et donc l'apparition d'un stade II. Cependant, cette interprétation ne nous paraît pas entièrement satisfaisante car Tonejc et Bonefačic ([8]) semblent avoir montré que la valeur faible donnée par Bletry est due à la présence de précipités dans l'alliage de ce dernier. Une autre interprétation consiste à envisager l'existence d'un effet de structure électronique sur l'énergie d'interaction interstitiel-impureté car le modèle que nous avons adopté repose sur une interaction de nature purement élastique. En fait, l'énergie d'interaction totale devrait sans doute être considérée comme résultant d'un terme d'interaction élastique et d'un terme d'origine électronique.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1923.
([2]) C. Dimitrov-Frois et O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 65, 1968, p. 425.
([3]) J. D. Eshelby, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 487.
([4]) R. R. Hasiguti, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1805.
([5]) S. Ceresara, T. Federighi et F. Pieragostini, *Phys. Letters*, 6, 1963, p. 152.
([6]) J. Bletry, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1970, p. 1263.
([7]) G. Falkenhagen et W. Hofmann, *Z. Metallk.*, 43, 1952, p. 69; *Structure Reports*, 16, 1952, p. 4.
([8]) A. Tonejc et A. Bonefačic, *Scripta Met.*, 3, 1969, p. 145.
([9]) E. C. Ellwood et J. M. Silcock, *J. Inst. Met.*, 74, 1948, p. 457.
([10]) H. J. Axon et W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 1948, p. 1.
([11]) N. L. Varich, L. M. Burov, K. Y. Kolesnichenko et A. P. Maksimenko, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 15, 1963, p. 292; *Phys. Met. Metallography*, 15, 1963, p. 111.
([12]) L. M. Burov et N. I. Varich, *Fiz. Metal. Metalloved*, 16, 1963, p. 530 ou *Phys. Met. Metallography*, 16, 1963, p. 33.
([13]) Les irradiations ont été effectuées dans le réacteur *Mélusine* du C. E. N. de Grenoble par le Service de Physicochimie et Basses températures.

Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par la diffraction des électrons lents et la spectroscopie des électrons Auger de l'adsorption du soufre sur les faces* (111) *et* (100) *du platine.* Note (*) de MM. **Yves Berthier**, **Marcel Perdereau** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'adsorption du soufre sur les faces denses du platine est caractérisée par une adsorption en sites avec formation des structures $\sqrt{3}.\sqrt{3}$.R 30° sur la face (111) et C (2×2) sur la face (100).

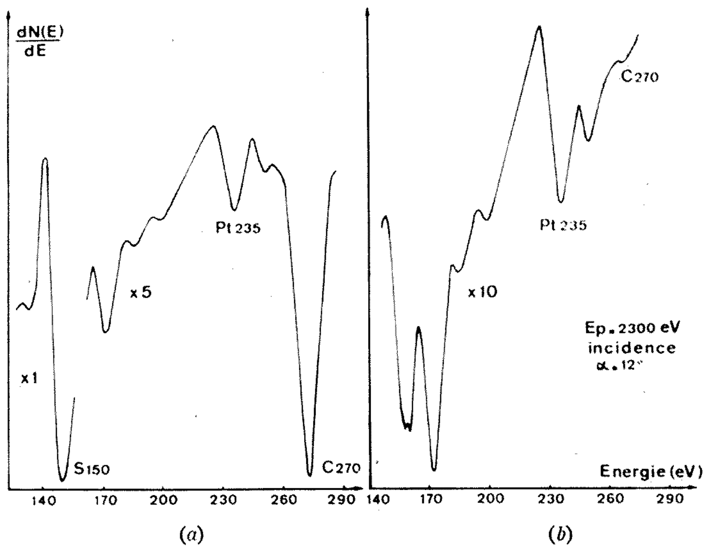
L'adsorption chimique du soufre sur différents métaux argent, cuivre, nickel et fer a fait l'objet de plusieurs travaux dans le laboratoire depuis plusieurs années [1]. Nous avons entrepris l'étude du même phénomène sur le platine. Cette Note a pour objet de présenter les premiers résultats obtenus essentiellement par diffraction des électrons lents et spectroscopie des électrons Auger.

Nous avons utilisé des monocristaux de platine de pureté 99,999 % dont l'impureté principale était le carbone (10^{-3} %). Les faces d'orientation simple (111) et (100) étaient obtenues par tronçonnage à partir d'un monocristal cylindrique. La couche écrouie par ce traitement était éliminée par dissolution dans l'eau régale à 70°C. L'orientation ainsi obtenue était à moins de 2° de celle du plan simple désiré. Après un polissage mécanique et chimique suivi d'un chauffage de quelques heures à 1400°C sous hydrogène purifié, les échantillons étaient montés dans un diffracteur à électrons lents. La spectroscopie des électrons Auger suivant la méthode du champ retardateur permettait un contrôle *in situ* de la propreté chimique de la surface.

Après chauffage de l'échantillon sous ultra-vide à haute température, entre 900 et 1000°C, les impuretés principales présentes à la surface sont le soufre et le carbone comme le montre le spectre obtenu (*fig.* 1 *a*). Après quelques traitements alternés de bombardements par des ions argon accélérés sous 350 V et de chauffage sous ultra-vide à 700°C, le pic Auger dû au soufre disparaît totalement. Par contre, ces traitements sont inefficaces à l'égard du carbone, nous avons donc réalisé des chauffages répétés en atmosphère d'oxygène sous une pression de quelques 10^{-5} Torr pour l'éliminer. Ces chauffages isothermes d'une dizaine de minutes étaient effectués à des températures de moins en moins élevées entre 900 et 700°C. Nous avons vérifié qu'après de tels traitements, il ne reste plus d'oxygène sur la surface, cet élément se désorbant complètement à des températures supérieures à 700°C [2]. La surface ne présente plus alors d'impuretés décelables par spectroscopie Auger (*fig.* 1 *b*). La face (111) présente alors le diagramme P (1×1) et la face (100) le diagramme P (5×1) attribué à la surface propre [3].

Les réactions d'adsorption étaient effectuées dans le diffracteur par introduction de sulfure d'hydrogène marqué au soufre 35. Grâce à l'emploi

de cet isotope radioactif il nous a été possible d'étalonner la spectroscopie des électrons Auger et de l'utiliser de façon quantitative. Nous avons utilisé la méthode mise au point par l'un de nous pour le système nickel-soufre [4]. Les rapports entre les intensités d'émission Auger du soufre et du platine I_S (150)/I_{Pt} (235) sont proportionnels dans les limites expérimentales aux poids de soufre déterminés par la mesure de la radioactivité des échantillons après sortie du diffracteur.



Spectres Auger d'une surface de platine : (*a*) contaminée; (*b*) propre

Face (111). — L'exposition à la température ambiante d'une face (111) à une pression de sulfure d'hydrogène de quelques 10^{-7} Torr entraîne l'apparition de taches supplémentaires caractéristiques de la structure P (2×2); au bout de 3 mn le diagramme atteint un contraste maximal. On peut vérifier à ce stade que la structure recouvre complètement la surface car la concentration superficielle en soufre mesurée est sensiblement égale à $20 . 10^{-9}$ g/cm², c'est-à-dire à la valeur théorique pour la structure P (2×2) avec un atome de soufre par maille. Si la réaction est poursuivie dans les mêmes conditions, les taches (1/2, 0) s'estompent et au bout d'une quinzaine de minutes ne subsistent comme taches supplémentaires que les taches de la structure $\sqrt{3} . \sqrt{3} . R\,30°$. Une exposition à 10^{-5} Torr en sulfure d'hydrogène pendant 30 mn est nécessaire pour atteindre un contraste maximal. La surface semble avoir atteint un état de saturation par le soufre adsorbé car aucune modification du diagramme ou du spectre Auger n'est obtenue dans des conditions de réaction aussi élevées de pression et de température que 10^{-4} Torr en sulfure d'hydrogène

et 600°C. Le diagramme est observable jusqu'à 700°C et aucune désorption de soufre n'est constatée par chauffage sous ultra-vide à 800°C pendant plusieurs minutes. Le recouvrement expérimental de 28 ± 2.10^{-9} g/cm² est en accord avec l'arrangement hexagonal des atomes de soufre en structure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$.R 30° (27.10^{-9} g/cm²).

Face (100). — Cette face, exempte de toute contamination décelable avec nos moyens d'analyse, présente le diagramme P (5×1). Après une exposition de 2 à 3 mn sous une pression de quelques 10^{-7} Torr de sulfure d'hydrogène à température ambiante, il apparaît le diagramme de la structure P (2×2); ce diagramme persiste jusqu'à ce que le recouvrement atteigne 18.10^{-9} g/cm². Si la réaction est poursuivie dans les mêmes conditions, seules subsistent les taches (1/2, 1/2) caractéristiques de la structure C (2×2). Pour l'obtention d'un contraste maximal, il est nécessaire d'augmenter la pression de sulfure d'hydrogène jusqu'à 10^{-5} Torr. Le recouvrement expérimental de 37 ± 2.10^{-9} g/cm² est en bon accord avec le recouvrement théorique de toute la surface par la structure C (2×2) (35.10^{-9} g/cm²). L'augmentation de la pression de sulfure d'hydrogène jusqu'à 10^{-1} Torr et de la température de la réaction jusqu'à 600°C ne permet pas de dépasser ce stade.

Cette étude nous a permis de retrouver un certain nombre de résultats déjà mis en évidence dans les systèmes métal-soufre précédemment étudiés au laboratoire. Le sulfure d'hydrogène se dissocie au contact des faces (111) et (100) du platine. Les atomes de soufre s'adsorbent sur les sites de coordinence maximale du substrat, avec des distances minimales compatibles avec l'encombrement stérique de l'ion S^{2-}, ce qui impose les structures $\sqrt{3}.\sqrt{3}$.R 30° et C (2×2). La réaction se poursuit jusqu'à ce que ces structures recouvrent complètement la surface. Ce stade ne peut être dépassé et correspond à des états de saturation de la surface. A la différence de ce qui a été observé pour les autres systèmes, nous n'avons pas mis en évidence dans nos conditions de réaction de composés bidimensionnels adsorbés. La face (110) présente un comportement plus complexe; son étude fera l'objet d'une prochaine Communication.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) J. Benard, *Catalysis Reviews*, 3 (1), 1969, p. 93-109.

(2) J. Fusy, J. J. Ehrhardt et A. Cassuto, *Colloque C. N. R. S.* (*Structure et Propriétés des Surfaces des Solides*), 1969.

(3) H. B. Lyon, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 2539; P. W. Palmberg, *Fourth International Materials Symposium* (*The structure and Chemistry of Solid Surfaces*), Berkeley, 1968.

(4) M. Perdereau, *Surface Science*, 24, 1971, p. 239.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Incréments de polarisation de la liaison carbone-azote.* Note (*) de Mme **Michelle Boyer-Donzelot**, présentée par M. Georges Champetier.

La valeur de l'incrément de la triple liaison carbone-azote est modifiée, le paradicyanobenzène, dont la polarisation molaire avait été initialement retenue, ne semblant pas être utilisable pour une telle détermination. La connaissance de la polarisation élémentaire $P_{C\equiv N}$, établie à partir de mesures diélectriques sur le fumaronitrile en phase vapeur, permet d'accéder directement à des valeurs de ε_∞ pour les nitriles aliphatiques et aromatiques.

Lors d'un précédent travail [1], nous avons établi les incréments de polarisation pour différents types de liaison existant entre un atome de carbone et un atome d'azote :

$$P_{\underset{sp^3}{C}-N} = 1,70 \text{ cm}^3$$

à partir de l'hexaméthylène tétramine [2];

$$P_{\underset{ar}{C}-\underset{ar}{N}} = 3,18 \text{ cm}^3$$

à partir de la pyrazine [3];

$$P_{C\equiv N} = 10,68 \text{ cm}^3$$

à partir du paradicyanobenzène [4].

Nous avons retenu, pour établir la valeur de l'incrément de la triple liaison carbone-azote, le paradicyanobenzène dont la polarisation molaire a été mesurée, en phase vapeur, par Coop et Sutton. En fait, ce composé ne semble pas convenir pour une telle détermination : le paradicyanobenzène n'est certainement pas polaire dans sa configuration plane mais la présence de deux groupements nitriles, fortement polaires, dans les positions 1 et 4 du noyau aromatique, rend cette molécule particulièrement déformable [ceci est encore beaucoup plus net pour le 4.4'-dicyanobiphényle, bien plus flexible que le paradicyanobenzène et pour lequel on évalue un moment dipolaire voisin de 1,3 Debye [5]].

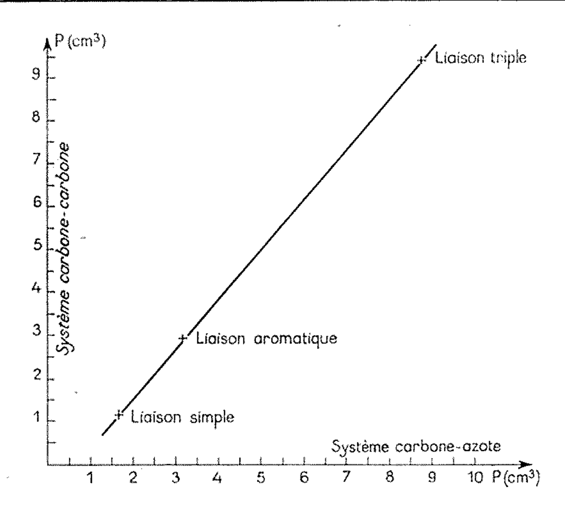
Nous sommes donc amenée à modifier la valeur initialement proposée pour $P_{C\equiv N}$ et à retenir, pour établir cette polarisation élémentaire de liaison, comme nitrile apolaire : le furaronitrile, $C_4H_2N_2$, dont la polarisation molaire en phase vapeur est de 29,8 cm³ [6].

A l'aide des incréments précédemment obtenus pour les divers types de liaison carbone-carbone et carbone-hydrogène [7], on évalue aisément $P_{C\equiv N}$:

$$P_M = P_{C=C} + 2\,P_{\underset{sp^2}{C}-H} + 2\,P_{\underset{sp^2}{C}-\underset{sp}{C}} + 2\,P_{C\equiv N},$$

sachant que

$$P_{\underset{sp^2}{C}-\underset{sp}{C}} = 1,93 \text{ cm}^3, \qquad d_{\underset{sp^2}{C}-\underset{sp}{C}} = 1,43 \text{ Å} \quad (^8),$$



puisque nous avons supposé l'existence d'une relation linéaire entre la polarisation élémentaire d'une liaison simple carbone-carbone et la longueur d'une telle liaison. On obtient

$$P_{C\equiv N} = 8,80 \text{ cm}^3.$$

A l'aide de cette valeur, on peut calculer la polarisation molaire du cyanogène et la comparer à la valeur expérimentale obtenue par Watson et coll. ($P_M = 20,20$ cm³) [9] :

$$P_{C_2N_2} = 2\,P_{C\equiv N} + P_{\underset{sp}{C}-\underset{sp}{C}} = 19,88 \text{ cm}^3$$

sachant que

$$P_{\underset{sp}{C}-\underset{sp}{C}} = 2,28 \text{ cm}^3$$

puisque

$$d_{\underset{sp}{C}-\underset{sp}{C}} = 1,38 \text{ Å} \quad (^8).$$

La détermination de l'incrément de la triple liaison carbone-azote permet d'accéder directement à la valeur de ε_∞ dans le cas des nitriles aliphatiques et aromatiques (on applique la relation de Clausius-Mosotti pour le corps polaire, puisqu'à fréquence infinie, seule la polarisation de déformation intervient) :

Nitriles étudiés	P'_π calculée	ε_∞ calculé
Acétonitrile...............	15,70 cm	2,29 à 20°
Benzonitrile..............	35,58 cm	2,60 à 15°

Nous terminerons l'étude du système carbone-azote en notant qu'il existe une relation linéaire entre les incréments proposés pour la liaison

simple, *aromatique* et triple pour la liaison carbone-carbone d'une part, carbone-azote d'autre part, comme le montre la figure ci-dessus.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) M. Boyer-Donzelot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1481.
(2) R. J. W. Le Fèvre et G. J. Rayner, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1921.
(3) H. Lumbroso et J. Barassin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3143.
(4) I. E. Coop et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1269.
(5) R. J. W. Le Fèvre et H. Vine, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1878.
(6) G. I. M. Bloom et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 727.
(7) M. Boyer-Donzelot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 425.
(8) J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic Principles of organic chemistry*, Benj. W. A., New-York, 1965, p. 248.
(9) H. E. Watson, G. P. Kane et K. L. Ramaswamy, *Proc. Roy. Soc.*, A, 156, 1936, p. 137.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Interactions moléculaires,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse vibrationnelle des spectres électroniques du toluène.* Note (*) de MM. **Raymond Puech** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Avant d'entreprendre l'analyse vibrationnelle des spectres électroniques de quelques substances hypoglycémiantes, nous avons tenu à tester les possibilités de notre appareillage sur le toluène. En effet, la fluorescence de ce composé a été remarquablement étudiée ([1]) et cette

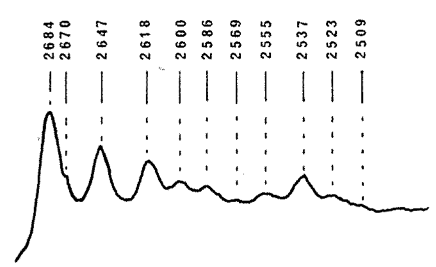


Fig. 1

substance peut être considérée comme la substance mère de toute une classe d'agents hypoglycémiants.

Suivant une méthode déjà largement utilisée [([2]), ([3]), ([4])], nous avons enregistré les spectres d'excitation, de fluorescence et de phosphorescence à la température de l'azote liquide dans un solvant convenable. Dans ce cas particulier, c'est le cyclohexane qui nous a donné les spectres les plus structurés. Les fréquences Raman retenues pour la comparaison sont tirées de la publication de N. Fuson, Garrigou-Lagrange et M. L. Josien ([5]); les notations retenues pour les différentes vibrations sont celles utilisées dans cette publication.

Les figures 1, 2 et 3 montrent respectivement l'allure des spectres d'excitation, de fluorescence et de phosphorescence. Les chiffres figurant sur les tableaux indiqués ci-dessous, résultant d'une moyenne effectuée à partir de plusieurs spectres, peuvent différer légèrement de ceux indiqués dans les figures.

Les tableaux I, II et III relatifs respectivement aux spectres d'excitation, de fluorescence et de phosphorescence, sont constitués comme suit. La première colonne donne la longueur d'onde d'un maximum ou d'un épaulement relevé dans le spectre; la seconde fournit la valeur correspondante de $\tilde{\nu}$; la troisième précise l'écart entre le nombre d'onde du pic

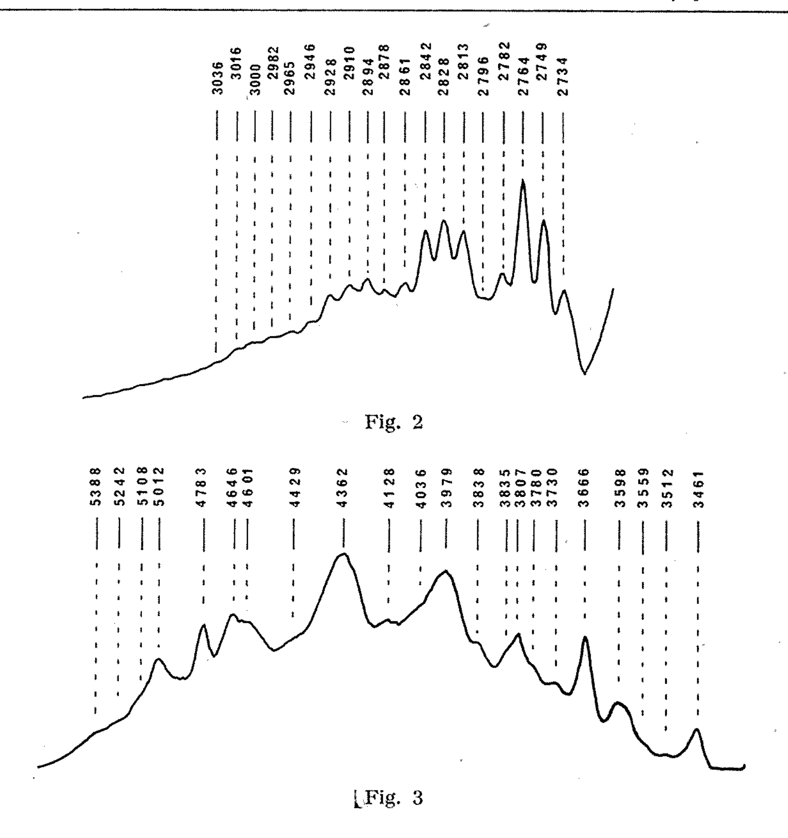


Fig. 2

Fig. 3

considéré et le nombre d'onde correspondant à la transition 0 → 0. Dans l'avant-dernière colonne figure l'attribution proposée. Dans tous les cas

TABLEAU I

Spectre d'excitation
(Longueur d'onde de fluorescence : 2 760 ou 4 280 Å)

2 684 Å	37 258 cm⁻¹	0 → 0		
2 670	37 473	195	ν_{10b}	22 cm^{-1}
2 647	37 778	520	ν_{6a}	1
2 618	38 197	939	ν_{17a}	25
2 600	38 461	1 203	ν_{13}	5
2 586	38 669	1 411	δ_s	3
2 569	38 929	1 667	$\nu_{13} + \nu_{16b}$	5
2 555	39 139	1 881	$\nu_{6a} + \delta_s$	19
2 537	39 416	2 158	$\nu_1 + \delta_s$	5
2 523	39 635	2 377	$\nu_1 + \nu_{8a}$	12
			$\nu_{13} + \nu_{9a}$	5
			$\nu_{12} + \delta_s$	5
2 509	39 856	2 598	$\nu_{13} + \delta_s$	11
			$\nu_{8a} + \nu_{12}$	10

TABLEAU II

Spectre de fluorescence

	37 161 cm⁻¹	0 → 0		
2 734 Å	36 576	585	ν_{6a}	
2 749	36 377	784	ν_1	0 cm^{-1}
2 764	36 179	982	ν_{17a}	18
2 782	35 945	1 216	ν_{13}	8
2 796	35 765	1 396	δ_s	17
2 813	35 549	1 612	ν_{8a}	7
2 828	35 360	1 801	$\nu_{12} + \nu_1$	14
2 842	35 186	1 975	$\nu_{13} + \nu_1$	17
2 861	34 953	2 208	$\nu_{19a} + \nu_1$	30
2 878	34 746	2 415	{ $\nu_{8a} + \nu_1$ { $2\,\nu_{13}$	26 1
2 894	34 554	2 607	$\nu_{8a} + \nu_{12}$	1
2 910	34 364	2 797	$\nu_{16a} + \delta_s$	10
2 928	34 153	3 008	{ $2\,\nu_{19a}$ { $\nu_{8a} + \delta_s$	20 24
2 946	33 944	3 217	$2\,\nu_{8a}$	7
2 965	33 727	3 334	$\nu_{16a} + \delta_s$	5
2 982	33 534	3 425	$\nu_{6a} + \delta_s$	17
3 000	33 333	3 627	{ $3\,\nu_{13}$ { $\nu_{12}\ \nu_{18a} + \nu_{8a}$	3 11
3 016	33 156	3 803	{ $2\,\nu_{13} + \delta_s$ { $\nu_{8a} + \nu_{13} + \nu_{12}$	8 13
3 036	32 936	4 021	{ $2\,\nu_{13} + \nu_{8a}$ { $2\,\nu_{19a} + \nu_{18a}$	0 3

TABLEAU III

Spectre de phosphorescence

3 461 Å	28 893 cm⁻¹	0 → 0		
3 512	28 474	419	ν_{16a}	8 cm^{-1}
3 560	28 090	803	ν_1	19
3 598	27 793	1 100	{ ν_{18b} { $\nu_{16a} + \nu_4$	20 3
3 666	27 277	1 616	{ ν_{8a} { $\nu_{13a} + \nu_{16a}$	8 0
3 730	26 809	2 084	{ $\nu_{8a} + \nu_{16b}$ { $\nu_1 + \nu_{17b}$	15 17
3 780	26 455	2 438	$2\,\nu_{13}$	22
3 807	26 267	2 626	$\nu_{12} + \nu_{8a}$	18
3 835	26 075	2 818	$\nu_{13} + \nu_{8a}$	5
3 898	25 654	3 239	$\nu_s + \nu_{15}$	26
3 978	25 138	3 755	$\nu_{8a} + \nu_{9a}$	25
4 040	24 752	4 141	$\nu_s + \nu_{13}$	12
4 132	24 201	4 692	$2\,\nu_{8a} + \nu_{19a}$	12
4 362	22 925	5 968	{ $3\,\nu_{8a} + \nu_{9a}$ { $4\,\nu_{19a}$	22 8
4 429	22 578	6 315	$3\,\nu_{8a} + \nu_{19a}$	6
4 600	21 739	7 154	{ $2\,\nu_s + \nu_{6a} + \nu_1$ { $4\,\nu_{19a} + \nu_{9a}$	6
4 646	21 521	7 369	{ $4\,\nu_{19a} + \delta_s$ { $2\,\nu_s + \nu_{12} + \nu_{6a}$	14 3
4 783	20 907	7 986	{ $5\,\nu_{19a} + \nu_{6a}$ { $2\,\nu_s + \nu_{17a} + \nu_{9a}$	5 5
5 010	19 960	8 933	$3\,\nu_{8a} + \nu_s + \nu_{9a}$	24

où il pouvait y avoir ambiguïté, on n'a retenu que les solutions les plus probables, faisant intervenir donc les vibrations totalement symétriques, et en cas de nécessité les combinaisons les plus simples de ces vibrations totalement symétriques. La dernière colonne permet d'indiquer les écarts observés entre la valeur expérimentale et l'interprétation proposée.

La comparaison avec la référence ([1]) nous a permis de nous faire une idée de l'imprécision relative de notre montage et de son insuffisance autour de la transition 0 → 0 dans le spectre de fluorescence. Elle nous a par ailleurs permis d'obtenir le nombre d'onde de cette transition. Malgré ces insuffisances, les résultats obtenus pour l'ensemble des spectres électroniques nous paraissent assez satisfaisants pour entreprendre l'étude des spectres de l'acide benzène sulfonique et du benzène sulfonamide.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) L. Watmann-Grajcar, *J. Chim. Phys.*, 66, 1970, p. 1025.
([2]) E. V. Shpolskii, *Bull. Akad. Sc. U. R. S. S.*, 20, 1956, p. 471.
([3]) L. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 204.
([4]) R. Puech et P. Viallet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1340.
([5]) N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange et M. L. Josien, *Spectrochimica Acta*, 1960, p. 106.

R. P. : *Laboratoire de Pharmacologie et Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine de Montpellier, 34-Montpellier, Hérault*;

et

P. V. : *Laboratoire de Chimie physique du Centre Universitaire de Perpignan, chemin de Villeneuve, 66-Perpignan, Pyrénées-Orientales.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-tétrahydrofuranne.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système eau-tétrahydrofuranne permet de préciser le vaste domaine du clathrate ($C_4H_8O.17\,H_2O$) encadré par deux eutexies à — 1,4 et — 109°C. Cet hydrate se décompose au cours d'une syntexie à 4,6°C. La zone de démixtion, étendue en composition présente un point critique supérieur à 12,5°C.

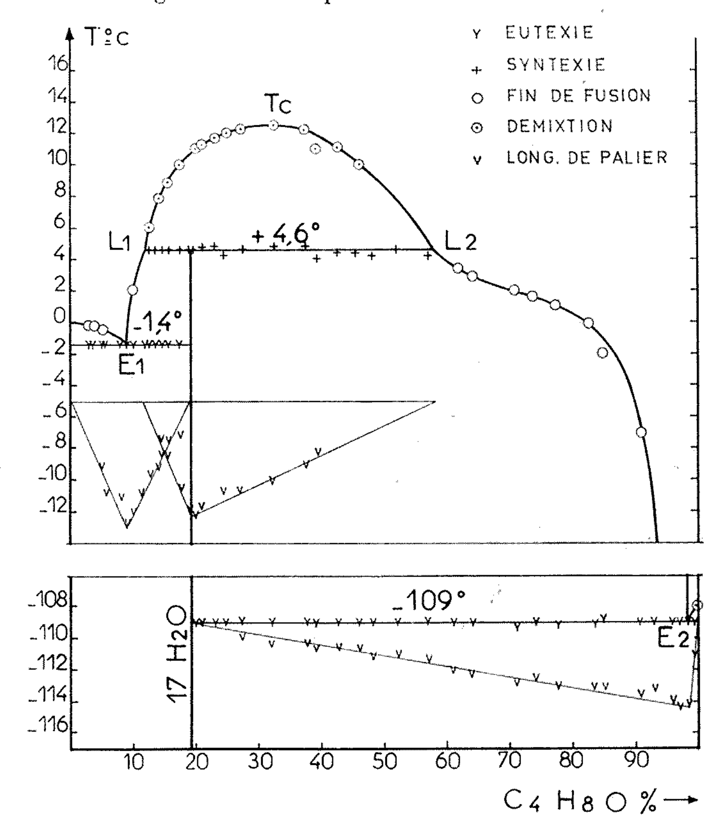
Certains éthers cycliques appartiennent au groupe des molécules (X) qui peuvent donner avec l'eau un clathrate de structure cubique répondant à la formule générale : $8\,X.136\,H_2O$. La formation d'un tel édifice peut être favorisée par l'intervention d'un troisième constituant de petites dimensions (Y) qui le consolide en s'y intégrant. On obtient alors une combinaison ternaire de formule $8\,X.16\,Y.136\,H_2O$ lorsque toutes les cavités sont occupées. Ces phases sont principalement étudiées par les cristallographes (1), mais il nous a paru intéressant d'aborder ou de reprendre l'étude de systèmes binaires eau-éther afin de circonscrire le domaine du clathrate en composition et en température.

Dans chacun des systèmes eau-dioxanne 1-4 (2) et eau-dioxanne 1-3 (3), nous avons montré l'existence d'un clathrate à fusion non congruente qui doit être formulé $C_4H_8O_2.34\,H_2O$. Cette stoechiométrie inhabituelle implique la vacuité d'une alvéole sur deux, dans la structure « hôtesse ». Nous avons trouvé dans ce résultat une raison nouvelle de poursuivre ce travail : celle de tenter d'établir une corrélation entre le degré d'occupation des cavités hexakaïdécaèdriques et les dimensions de la molécule « locataire » dans une série homologue de composés organiques.

C'est le système eau-tétrahydrofuranne qui fait l'objet de la présente Note. Une étude très fragmentaire de ce système (4) avait montré, par mesure du point de congélation de solutions, la présence d'un maximum du liquidus. L'auteur en avait déduit qu'il existait un hydrate à fusion congruente comportant environ 16 molécules d'eau par molécule d'éther. Il inférait, en outre, de la forme du liquidus : une eutéxie à — 1,0°C, le point de fusion de l'hydrate : 4,38°C et « la présence de nombreux hydrates à fusion non congruente, se décomposant tous au-dessus de 0°C ».

Plus récemment, l'étude cristallographique (5) de l'hydrate double : $8\,C_4H_8O.16\,H_2S.136\,H_2O$ a montré que cette phase est un clathrate de type II. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de relaxation diélectrique dans le système eau-éther, qui conduisent à la formule $C_4H_8O.17\,H_2O$ [(6), (7)] pour l'hydrate simple.

Les équilibres liquide-vapeur ont également fait l'objet d'un examen récent ([8]). Les auteurs, bien qu'ils n'aient pu la déceler, pensent qu'il existe une zone de démixtion à l'état liquide qu'ils voudraient prolonger jusqu'à la courbe d'ébullition pour expliquer la forme très aplatie de celle-ci au voisinage de l'azéotrope à 64°C.



Nous avons repris systématiquement l'étude des équilibres liquide-solide et tracé le diagramme de phases dans son ensemble.

L'existence d'un hydrate $C_4H_8O.17\,H_2O$ est prouvée par la calorimétrie de trois invariants. Mais contrairement à ce qui était admis, cette combinaison ne peut être amenée jusqu'à son point de fusion. Sa décomposition à 4,8°C donne lieu à une syntexie. Il en résulte une zone de démixtion à l'état liquide, étendue en composition, dont le point critique supérieur peut être situé à 12,5°C.

Le diagramme de phases est reproduit sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et la température en ordonnées. Pour rendre le dessin plus lisible, tout en lui conservant des dimensions acceptables, nous avons interrompu l'échelle des températures entre — 13

et — 107°C; aucun phénomène thermique ne se produisant dans cet intervalle.

Le produit utilisé fourni par « Merck », conservé à l'abri de l'air humide, fond à — 108°C en accord avec les tables des constantes [(9), (10)]. L'investigation du système est menée par analyse thermique pratiquée à l'échauffement (11) sur des mélanges préalablement refroidis par trempe et soumis si nécessaire au recuit. Les méthodes directes et différentielles sont couplées (12). Le tétrahydrofuranne et ses solutions aqueuses cristallisent aisément par trempe dans l'azote liquide, ce qui rend inutile tout traitement thermique postérieur.

Le diagramme peut être commenté rapidement en commençant par les horizontales d'invariance. L'examen des courbes d'analyse thermique fait ressortir qu'elles présentent toutes entre 0 et 19 % un palier à — 1,4°C, qui traduit la réaction

$$\text{glace} + \text{phase intermédiaire solide} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \text{Liq } E_1$$

et entre 20 et 99,5 %, un arrêt eutectique à — 109°C témoin de l'équilibre

$$\text{tétrahydrofuranne} + \text{phase intermédiaire solide} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \text{Liq } E_2$$

Les graphiques des effets thermiques de ces deux phénomènes, reproduits sur la figure, au-dessous des invariants concernés, s'annulent aux abscisses 0 et 19 % pour le premier; 19 et 100 % pour le second.

Il existe donc une combinaison sans écart de stœchiométrie dont la composition pondérale est 19 %, soit : $C_4H_8O.17\,H_2O$.

Les maximums donnent la composition des liquides eutectiques $E_1 = 9$ % et $E_2 = 98{,}5$ %.

Un troisième invariant repéré à 4,6°C sur les courbes relatives à des mélanges de compositions comprises entre 11,5 et 59 % montre que cet hydrate n'est pas à fusion congruente et qu'il se décompose à cette température en donnant naissance à deux solutions non miscibles L_1 et L_2. Dans ce cas encore « le graphique de Tammann » peut être construit et fixe la composition des phases qui participent à la syntexie,

$$\text{à } 4{,}6^{\circ}\text{C} : \quad C_4H_8O.17\,H_2O \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} L_1\,(11{,}5\ \%) \pm L_2\,(57\ \%).$$

Le liquidus tracé à partir des accidents de fin de fusion ou de fin de démixtion, comprend : la branche de glace se terminant en E_1, une courte branche de clathrate $E_1\,L_1$, puis, entre L_1 et L_2, le dôme de la démixtion, domaine de deux liquides, dont le point critique supérieur se situe à 12,5°C. Au-delà de 57 %, le clathrate est la phase stable, que les solutions saturées laissent déposer entre 4,6 et — 109°C. La solubilité varie d'abord beaucoup jusqu'à — 30°C puis au-dessous de cette température, elle n'évolue plus sensiblement. La branche de l'éther anhydre située entre — 109 et — 108°C est à peine discernable sur cette figure.

Le tableau suivant groupe les points remarquables du diagramme et leurs coordonnées.

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition C_4H_8O % = T%	Réaction au refroidissement
Point critique de miscibilité supérieure T_c	12,5	32,5	–
Syntexie $L_1 L_2$............	4,6	$L_1 = 11,5$; $L_2 = 57$	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons T.17\,H_2O$
Eutexie E_1................	— 1,4	$E_1 = 9$	Liq. $E_1 \rightleftharpoons$ glace + $T.17\,H_2O$
» E_2................	—109	$E_2 = 98,5$	Liq. $E_2 \rightleftharpoons T + T.17\,H_2O$

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) Jeffrey et Mac Millan, *Progress in inorganic chemistry*, 8, 1967, p. 43.

(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.

(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.

(4) Juhani Erva, *Helsinki Suomen Kemistilehli*, 29 B, 1956, p. 183.

(5) C. W. Mak et R. K. Mac Millan, *J. Phys. Chem.*, 42 (8), 1965, p. 2732.

(6) R. E. Hawkins et D. W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 70 (6), 1966, p. 1889.

(7) D. F. Sargent et L. D. Calvert, *J. Phys. Chem.*, 70 (8), 1966, p. 2089.

(8) R. Cigna et E. Sebastiani, *Ann. Chim. Rome*, 54 (11), 1964, p. 1048.

(9) *Memento*, Dunod, Paris, II.

(10) La valeur (—65°C) portée dans les éditions récentes du *Handbook of chemistry and physics* est erronée.

(11) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.

(12) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fonctions de corrélation et moments de bande des molécules* CO, CH Cl_3, CH Br_3 *et* CH I_3 *en solution par spectrométrie infrarouge.* Note (*) de Mme **Inga Rossi-Sonnichsen**, MM. **Jean-Pierre Bouanich** et **Nguyen-Van-Thanh**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les théories de Gordon ont été appliquées à la bande fondamentale de CO en solution dans CCl_4, aux bandes ν_1 de CH Cl_3, CH Br_3 et CH I_3 en solution dans CCl_4 et CS_2 ainsi qu'aux bandes ν_1 de CH Cl_3 et CH Br_3 liquide et gazeux.

Fonctions de corrélation. — Le profil normalisé $\hat{I}(\omega)$ d'une bande d'absorption infrarouge est la transformée de Fourier de $\Phi_n(t)$, fonction de corrélation temporelle du moment dipolaire. Cette fonction peut se mettre sous la forme

$$(1)\quad \Phi_n(t) = \langle \vec{u}(0)\,\vec{u}(t) \rangle = \int_{\text{bande}} \hat{I}(\omega)\, e^{i(\omega-\omega_0)t}\, d\omega \qquad \text{avec} \quad \hat{I}(\omega) = \frac{I(\omega)}{\int_{\text{bande}} I(\omega)\, d\omega},$$

$\vec{u}$ est le vecteur unitaire colinéaire au moment dipolaire et ω_0 la fréquence du centre de bande.

Pour le « rotateur diatomique libre » $\Phi_n(t)$ est donnée par une fonction hypergéométrique confluente [1] :

$$(2)\quad \mathcal{R}_e\, \Phi_n(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I}{2kT} |\omega| \exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right) \cos \omega t\, d\omega = F\left(1, \frac{1}{2}, -\frac{kT}{2I} t^2\right).$$

Dans le cas des « toupies symétriques libres », nous avons adopté l'approximation suivante (valable aux temps courts) :

$$(3)\quad \mathcal{R}_e\, \Phi_n(t) \simeq \exp\left(-\frac{kT}{I_B} t^2\right).$$

Moments de bande. — Les moments de bande sont définis par

$$(4)\quad M(n) = \int_{\text{bande}} (\omega - \omega_0)^n\, \hat{I}(\omega)\, d\omega.$$

Pour les moments d'ordre supérieur à 1, étant donné la dissymétrie des bandes, Gordon a suggéré de prendre une origine ω_s différente de ω_{max} relative à l'absorption maximale [2] :

$$(5)\quad \omega_s = \int_{\text{bande}} \omega\, \hat{I}(\omega)\, d\omega - M(1).$$

Pour une molécule diatomique, dans l'approximation classique, les expressions des moments M (2), M (4) et du carré moyen du couple $\langle (OV)^2 \rangle$

sont dans les notations habituelles données par

(6) $$M(2) = 4\left(\frac{kT}{hc}\right)B_1 + 8\left(\frac{kT}{hc}\right)B_1\left(\frac{B_1 - B_0}{B_0}\right),$$

(7) $$M(4) = 32\left(\frac{kT}{hc}\right)^2 B_1^2 + 4B_0^2 \langle (OV)^2 \rangle,$$

(8) $$\langle (OV)^2 \rangle = [M(4) - 2(M(2))^2]\frac{1}{4B_0^2}.$$

Pour une bande parallèle d'une toupie symétrique les expressions des moments $M^a(2)$, $M^a(4)$ et du carré moyen du couple $\langle (OV)_b^2 \rangle$, relatif à la rotation autour des axes b, sont les suivantes [([2]), ([3])] :

(9) $$M^a(2) = 4\left(\frac{kT}{hc}\right)B + 4B^2,$$

(10) $$M^a(4) = 32\left(\frac{kT}{hc}\right)^2 B^2\left(1 + \frac{B}{4A}\right) + 4B^2 \langle (OV)_b^2 \rangle,$$

(11) $$\langle (OV)_b^2 \rangle = \left[M^a(4) - \left(2 + \frac{B}{2A}\right)(M^a(2))^2\right]\frac{1}{4B^2}.$$

Dans l'état fondamental les valeurs des constantes rotationnelles des quatre solutés sont données dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

	CO	CH Cl_3	CH Br_3	CH I_3
A_0 (cm^{-1})............	–	$5{,}647.10^{-2}$	$2{,}128.10^{-2}$	$1{,}049.10^{-2}$
B_0 (cm^{-1})............	1,9225	0,11015	0,04178	0,02074

Les valeurs de B_0 pour CO et CH Cl_3 ont été déterminées expérimentalement. Les autres valeurs ont été calculées par rapport aux axes a et b à partir des paramètres moléculaires ([4]).

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les conditions expérimentales ont été décrites ailleurs ([5]). En raison de la dissymétrie des bandes (absorption plus prononcée du côté des nombres d'onde élevés) nous avons considéré le module de la fonction de corrélation $\Phi_n(t)$ des systèmes étudiés qui se confond d'ailleurs pour les temps courts ($t < 1$ ps) avec sa partie réelle (*fig. a, b, c* et *d*). Nous avons également porté sur les figures les courbes relatives au rotateur libre, déduites des relations (2) pour CO et (3) pour CHX_3.

Le profil de bande de CO-CCl_4 peut être interprété principalement en termes de fluctuations du mouvement rotationnel ([1]). La fonction de corrélation (*fig. a*) relative à la solution de CO dans CCl_4 décroît en effet moins vite que celle relative au rotateur libre comme le prévoit la théorie de Gordon.

Ceci n'est plus valable pour le mélange CH Cl_3-CCl_4 (*fig. b*), et pour les solutions de CH Br_3 (*fig. c*) et de CH I_3 (*fig. d*) dont les fonctions de corré-

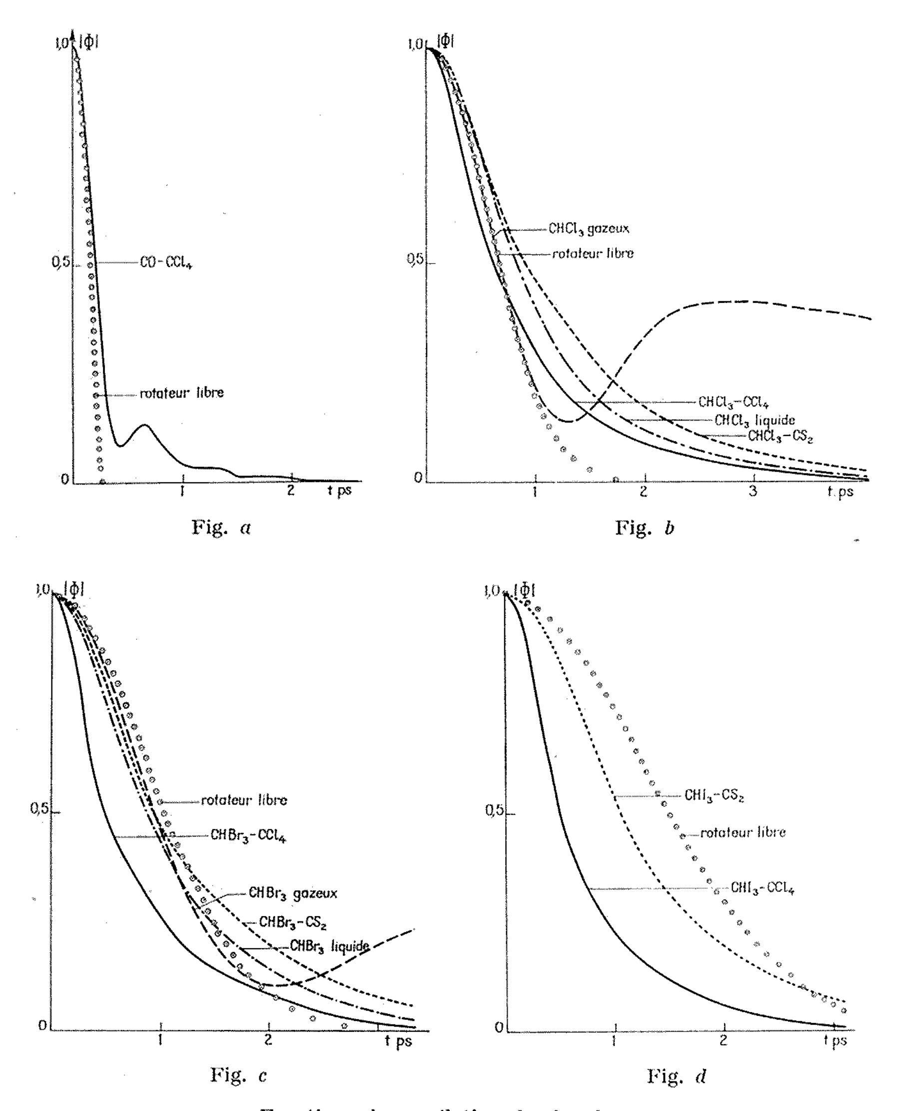


Fig. *a*

Fig. *b*

Fig. *c*

Fig. *d*

Fonctions de corrélation des bandes ν_1
de CO (*a*), CH Cl_3 (*b*), CH Br_3 (*c*) et CH I_3 (*d*) en solution. (T = 298°K).

lation sont situées au-dessous de celles du rotateur libre. Nous pensons que pour expliquer ces effets d'autant plus importants que la masse moléculaire du soluté est élevée il conviendrait de tenir compte de la relaxation vibrationnelle. Remarquons cependant que les fonctions de corrélation de CH Cl_3 et CH Br_3 gazeux présentent l'allure caractéristique du rotateur libre.

TABLEAU II

Moments et couples de CO et haloformes en solution

Solutions	ν_{max} (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	M (2)^{calc} (*) (cm^{-2})	M (2)^{exp} (cm^{-2})	M (4)^{exp} (10^3 cm^{-4})	$[\langle (OV)^2 \rangle]^{1/2}$ ($cm^{-1}.rd^{-1}$)
CO-CCl_4	2 134,5	2 138,1	1 567	914	2 127	175
CH Cl_3 gazeux.	3 032,9	3 032,9	92	89	21	~0
CH Cl_3-CS_2.....	3 007,1	3 011,0	92	75	26	437
CH Cl_3 liquide..	3 018,9	3 022,4	92	71	21	357
CH Cl_3-CCl_4....	3 018,2	3 025,9	92	177	149	1 071
CH Br_3 gazeux.	3 048,3	3 048,2	35	43	6	262
CH Br_3-CS_2....	3 018,2	3 021,9	35	55	12	651
CH Br_3 liquide.	3 019,6	3 022,5	35	70	26	1 274
CH Br_3-CCl_4....	3 029,8	3 039,1	35	229	216	2 913
CH I_3-CS_2.....	2 999,0	3 000,8	17	39	6	919
CH I_3-CCl_4.....	3 011,4	3 019,7	17	182	120	3 439

(*) Calculé d'après les équations (6) et (9).

Nous avons comparé les valeurs expérimentales de M (2) déterminées par rapport au centre ν_s, aux valeurs théoriques calculées à partir des relations (6) et (9). Les valeurs M $(2)_{exp}$ présentent une certaine disparité pour le même soluté en fonction des différents solvants (tableau II). En plus d'un effet vibrationnel probable, il apparaît que les moments sont assez sensibles à la dissymétrie de bande et à la position de la ligne de base. Cependant dans le cas où les interactions moléculaires sont négligeables, l'écart entre M $(2)_{exp}$ et M $(2)_{calc}$ devient faible (CH Cl_3 et CH Br_3 gazeux).

A partir des valeurs de M $(2)_{exp}$ et M $(4)_{exp}$ nous avons déterminé à l'aide des équations (8) et (11) un ordre de grandeur du couple moyen $\langle (OV)^2 \rangle^{1/2}$ (tableau II). Ces valeurs sont d'autant moins significatives que la dissymétrie des bandes est plus prononcée (cas des haloformes dans CCl_4 pour lesquelles le couple semble trop important).

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) J. C. LEICKNAM, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1971.
(2) R. G. GORDON : (*a*) *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1724; (*b*) *Ibid.*, 39, 1963, p. 2788; (*c*) *Ibid.*, 41, 1964, p. 1819.
(3) W. G. ROTHSCHILD, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 990.
(4) J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 431.
(5) I. ROSSI, A. LÉVY et C. HAEUSLER, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 2103.

Laboratoire d'Infrarouge,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
Chimie physique,
Bât. 350, 91-*Orsay,*
Essonne.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Modifications texturales d'un charbon de bois résultant d'un traitement thermique.* Note (*) de Mlle **Michèle François** et MM. **Étienne Bretey**, **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un charbon de bois activé est caractérisé par une texture ultramicroporeuse, c'est-à-dire constituée en majorité par de très nombreux pores de rayon inférieur à une dizaine d'angströms. Cette texture particulière explique le très grand pouvoir adsorbant caractéristique d'un tel produit, appliqué pratiquement depuis longtemps, et qui, depuis quelques années, retrouve un regain d'intérêt pour combattre les nuisances.

Actuellement, les techniques industrielles d'activation chimique sont quasiment abandonnées au profit de celles en phases gazeuses. On sait qu'une telle activation a pour rôle de révéler plus ou moins la texture préexistant dans l'échantillon initial non gazéifié; nous nous sommes donc demandés dans quelle mesure il était possible de modifier cette texture, par des traitements thermiques à haute température. Pour cela, nous avons étudié les échantillons de charbon de bois industriel, portés 2 h en atmosphère d'argon à des températures de traitement (H. T. T.) comprises entre 1000 à 3 000°C et dont les caractéristiques ont déjà été précisées [1].

Les résultats des essais d'oxyréactivité (à 455°C) et de carboxyréactivité (à 850°C) opérés sur ces produits, ainsi que ceux correspondant aux mesures d'adsorption d'azote à 77 K et de CO_2 à 273 et 293 K conduisent aux remarques suivantes :

a. Les déterminations des oxyréactivités sont réalisées par analyse thermogravimétrique (A. T. G.) et analyse infrarouge (A. IR.) simultanées des gaz primaires de réactions [([4 a]), ([5])]. La prise en considération des variations, en fonction du taux d'avancement de la réaction d'oxydation, du rapport des écarts relatifs ρ_v correspondant à la différence des vitesses obtenues simultanément par A. T. G. et A. IR., et qui exprime essentiellement l'importance de la chimisorption de l'oxygène sur la surface active de l'échantillon ([4 b]), permet de classer les différents carbones par « microporosité » décroissante vis-à-vis de l'agent oxydant : C. B. 1500 (« ultramicroporeux »), C. B. 2 000, C. B. 2 500, C. B. 2 700, C. B. 2 200 et C. B. 1700 (« macroporeux »).

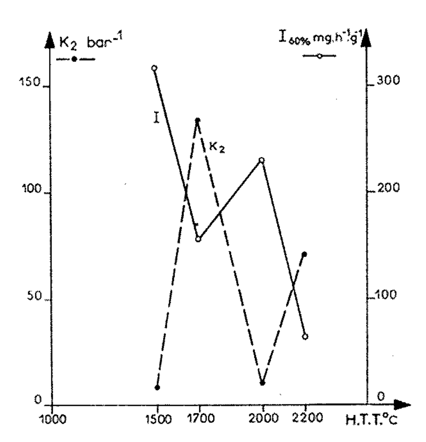
b. L'étude de la gazéification des échantillons de charbon de bois de H. T. T. comprises de 1500 à 2 200°C par un mélange de CO_2 et de CO

permet de confirmer les résultats trouvés en oxyréactivité. On a porté sur la figure :

— d'une part, les variations, en fonction de la température de H. T. T. du paramètre k_2, pour U = 60 %, de l'équation empirique

$$V = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}}$$

proposée par Gadsby et coll. [2] pour représenter la vitesse de gazéification du carbone par CO_2 et traduisant l'effet inhibiteur du CO;



Variations du paramètre k_2(2) (calculé pour U = 60 % et 2,5 % de CO ajouté) et de l'indice moyen de carboxyréactivité (intervalle d'usure : 0-60 %) en fonction de la température de traitement du charbon de bois de Clamecy

— d'autre part, l'indice moyen de carboxyréactivité calculée de 0 à 60 % d'usure, pour des échantillons gazéifiés par CO_2 pur.

On constate que les vitesses d'oxydation des échantillons C. B. 1 500 et C. B. 2 000 sont peu inhibées (les valeurs de k_2 sont faibles) par le CO ajouté (+ 2,5 % CO). Par contre, l'effet inhibiteur du CO est très important pour les H. T. T. 1 700 et 2 200°C. De même pour les gazéifications par CO_2 pur, les variations du facteur k_2 sont de même sens que celles correspondant à l'effet du CO ajouté. Cela suggère donc que les C. B. 1500 et 2 000 sont caractérisés par des grandes surfaces développées résultant d'une forte proportion d'ultramicropores ($r < 4$ Å) alors que les C. B. 1 700 et 2 200 présentent une « macroporosité » vis-à-vis de l'agent oxydant, c'est-à-dire une surface facilement accessible aux molécules de CO_2 et de CO.

c. Cette classification a été confirmée par une étude texturale qui a montré en particulier l'absence d'ultramicropores pour le C. B. 2 200.

d. Les C. B. 2 200 et 1 700 manifestent un phénomène très net de mémoire vis-à-vis de leur température d'oxydation par l'oxygène [3], ce qui n'est pas le cas pour les autres échantillons.

En conclusion, nous avons ainsi démontré qu'il est possible d'obtenir par traitement thermique d'un charbon actif de nature donnée à des températures comprises dans le domaine 1 700-2 200°C, de nouveaux carbones caractérisés par des textures très différentes, adaptées à la résolution de tels ou tels problèmes.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(¹) M. François, *Thèse de Doctorat d'Université*, Université de Paris-Sud, Faculté des Sciences d'Orsay, 14 juin 1971.

(²) J. Gadsby, F. J. Long, P. Sleightholm et K. W. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 1948, p. 357.

(³) Y. Grillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1969, p. 726.

(⁴) H. Guérin, T. Siemieniewska, Y. Grillet et M. François : (*a*) *Carbon*, 8, 1970, p. 727; (*b*) *Ibid.*, 1971 (en cours d'impression).

(⁵) V. Wiesmann, *Carbon*, 8, 1970, p. 105.

Laboratoire de Chimie des Gaz
et des Combustibles,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse spectrométrique de la lumière émise à la cathode pendant l'effet de cathode dans l'électrolyse de certaines solutions aqueuses d'électrolytes.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault**, **Jean-Claude Valognes** et **Christian Guilpin**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude spectrométrique de la lumière émise permet d'observer certaines raies de spectres atomiques : suivant les conditions expérimentales, on obtient des raies de Pt, Pt I, Pt II (métal constituant la cathode), des raies de K I et K II, des raies de H et des raies de O I et O II.

Les premières observations de l'effet de cathode ont été faites par H. H. Kellogg [1] qui a donné ce nom à ce phénomène à cause de son analogie avec l'effet d'anode qu'on observe habituellement dans l'électrolyse des sels halogénés fondus et qu'il a observé également dans les solutions aqueuses. Cependant, jusqu'ici, aucune étude spectroscopique de la lumière émise n'avait été entreprise. Ce travail fait suite aux études déjà faites dans notre laboratoire sur l'analyse spectroscopique de la lumière émise pendant l'effet d'anode dans divers sels halogénés fondus [[2] à [8]].

1. Conditions expérimentales. — Pour provoquer l'effet de cathode puis l'adapter à l'observation spectrométrique, nous avons utilisé une cellule d'électrolyse constituée d'un bécher en verre « pyrex » de 600 cm^3 dans lequel on dispose deux électrodes de platine : la surface de l'anode est environ 50 fois celle de la cathode. Parmi les solutions étudiées, celles qui nous ont donné les meilleurs résultats du point de vue luminance de la source ont une concentration comprise entre 1 et 2 N : ces solutions sont obtenues à partir de produits « R. P. Prolabo » et les électrodes sont en platine des établissements « Koch Light » (pureté 99,999) ou « Caplain-Saint-André » (pureté spectroscopique).

Pour ces expériences, et à défaut de critère plus élaboré, nous nous sommes contentés d'admettre que l'effet de cathode commence dès qu'une émission lumineuse, aussi faible soit-elle, est perceptible à l'œil sur la cathode : ceci se produit pour une valeur minimale U_c de la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse. La luminance de la gaine lumineuse cathodique est alors une fonction croissante de la tension appliquée. Il y a un intervalle de plusieurs dizaines de volts entre U_c et la tension U_f où la cathode fond. U_c et U_f dépendent de la nature des électrodes, de la solution étudiée et de sa concentration, de l'intensité du courant et de la hauteur de cathode immergée, de la température de la solution et du gradient de température au voisinage de la cathode (ces variables ne sont pas toutes indépendantes).

Dès que l'effet de cathode est obtenu, on forme l'image de la gaine lumineuse qui entoure la cathode sur la fente d'entrée d'un spectromètre

(modèle HRS II des Établissements « Jobin-Yvon ») au moyen d'une lentille convergente. Ce spectromètre de type Czerny-Turner est équipé d'un réseau de 1220 traits /mm, de 49 cm² de surface et blazé à 5 000 Å dans le premier ordre. Derrière la fente de sortie du spectromètre est placé un photomultiplicateur modèle 1 P 28 « RCA » relié à un enregistreur asservi « Graphispot » type GVRAC « Sefram ».

On obtient ainsi des spectres de raies qu'on enregistre entre 5 000 et 3 000 Å. Nous constatons que, comme nous devions nous y attendre (puisque l'observation de la lumière se fait à travers une faible épaisseur de la solution, quelques millimètres, la paroi en verre « pyrex » de la cellule d'électrolyse et la lentille focalisante), l'absorption est très importante en dessous de 3 500 Å. Des fluctuations aléatoires de la gaine lumineuse se produisant de temps à autre, la reproductibilité de chaque enregistrement de spectre est assurée en répétant cet enregistrement au moins trois fois avec les mêmes conditions expérimentales et en ne retenant au dépouillement que les raies communes aux trois spectres obtenus.

2. Résultats. — L'enregistrement des spectres s'effectue avec une vitesse de rotation du réseau correspondant à un balayage en longueurs d'ondes de 100 Å/mn. Leur dépouillement s'effectue en utilisant une table récente ([9]). Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus pour trois séries d'expériences. Les expériences 1 et 2 se rapportent à l'effet de cathode obtenu dans une solution normale de bromure de potassium avec une cathode en platine « Koch Light » et une anode en platine « Caplain-Saint-André » et pour des tensions d'alimentation respectives de 137 et 150 V : les spectres obtenus comportent respectivement 51 et 92 raies identifiées et 6 et 5 raies non identifiées entre 3 500 et 5 000 Å. L'expérience 3 concerne une solution de carbonate de potassium 2 n, électrolysée sous une tension de 120 V avec des électrodes de même type que ci-dessus : le spectre comporte 72 raies identifiées entre 3 440 et 5 301,02 Å. D'une façon générale, toutes les raies sont fines. La raie 4 861 Å de l'hydrogène apparaît

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
H	1	2	1
O I	–	–	1
O II	16	–	33
K I	2	2	2
K II	21	–	28
Pt et Pt I	11	80	7
Pt II	–	8	–
Raies non identifiées	6	5	4

très élargie sur tous les spectres. La raie 4 340 Å n'apparaît isolée et alors élargie que dans les spectres obtenus avec une tension aux bornes assez élevée (autrement dit, légèrement inférieure à U_f) : dans les autres cas décrits elle est superposée à la raie 4 339,97 Å de K II.

La lumière provient d'étincelles qui éclatent dans une gaine gazeuse entourant la cathode et isolant celle-ci de la solution électrolytique. Pour ces étincelles (ou ces arcs), la cathode s'identifie à la cathode de la cellule d'électrolyse tandis que l'anode est constituée par la solution conductrice. L'obtention des raies du platine n'est donc pas surprenante mais on constate que c'est seulement dans les conditions de l'expérience 2 que ces raies sont excitées en assez grand nombre. Les intensités des raies des spectres des métaux que nous obtenons ne semblent pas correspondre à celles qui sont répertoriées pour l'arc et l'étincelle (9) : ainsi des raies faibles apparaissent ici avec des intensités relativement élevées. Les raies de O II que nous obtenons sont celles qui sont répertoriées avec une force au moins égale à 70 (ceci n'est d'ailleurs valable que dans la zone de longueurs d'ondes où le photomultiplicateur a sa sensibilité maximale).

H. H. Kellogg (1) avait attribué, intuitivement semble-t-il, l'émission lumineuse pendant l'effet de cathode à l'excitation des raies de l'hydrogène. On voit qu'en fait les spectres obtenus sont beaucoup plus riches. L'excitation des raies du potassium et de celles de l'oxygène (neutres et ionisés une fois) rappellent les conditions de décharge dans les gaz mais comme pour le platine, les intensités ne correspondent pas à celles qui sont répertoriées (9) : ceci est sans doute dû aux conditions expérimentales différentes. Remarquons enfin que les spectres obtenus sont ceux des éléments constituant la cathode et la solution, sauf en ce qui concerne le carbone et le brome pour les solutions de carbonate et de bromure de potassium respectivement.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) H. H. Kellogg, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 133.

(2) P. Mergault et J.-C. Valognes, Communication à la 16e Réunion du C. I. T. C. E., Budapest, 1966.

(3) L. David, *D. E. S.*, Paris, 1966.

(4) P. Mergault, J.-C. Valognes et L. David, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 276.

(5) D. Leteinturier, *Thèse* 3e *cycle* (Spécialité : Spectronomie), Paris, 1969.

(6) P. Mergault, J.-C. Valognes et D. Leteinturier, Article soumis à la Commission des Publications françaises de Physique pour publication éventuelle au *Journal de Physique.*

(7) P. Mergault, J.-C. Valognes et D. Leteinturier, Communication à la 1re Réunion mixte C.I.T.C.E.-S.F.E., Poitiers, avril 1971.

(8) P. Mergault et J.-C. Valognes, Communication au Colloque B (Thermodynamique) de la Société française de Physique, Évian, mai 1971 (à paraître).

(9) G. R. Harrison et coll., *Wavelengths Tables*, 1969, M. I. T. Press.

Groupe de Physique des Liquides ioniques,
Laboratoire de Physique générale,
Tour 12, 3e étage,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformations développées dans le composé* Mn Bi *entre* 0 *et* 430°C. Note (*) de MM. **Eugène Duda**, **Michel Marchal** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé Mn Bi subit, à 348°C, une évolution structurale dont la cinétique a été déterminée. Au-delà de cette température, il présente un paramagnétisme normal de Weiss.

Le composé intermétallique Mn Bi est ferromagnétique à température ambiante : il perd cette propriété par chauffage au-delà de 360°C et redevient ferromagnétique par refroidissement au-dessous de 340°C. Cette transformation a été interprétée par Guillaud [1] comme traduisant une transition ferro ⇌ antiferromagnétique et par Roberts [2] comme résultant du passage d'une structure ordonnée ferromagnétique à une structure partiellement désordonnée non ferromagnétique.

En raison de cette divergence d'interprétation, nous avons repris l'étude du composé Mn Bi par thermomagnétométrie de précision. Les échantillons utilisés ont été préparés par hypertrempe à 77°K de l'alliage correspondant, préalablement fondu à 1100°C; un recuit de 5 h à 410°C est ensuite effectué, qui est suivi d'un refroidissement très lent ($v < 100°.h^{-1}$).

Dans ces conditions les échantillons sont constitués d'au moins 95 % de Mn Bi, le manganèse et le bismuth non combinés représentant le complément : il est en effet très difficile d'obtenir des alliages uniquement formés de Mn Bi pur, compte tenu de l'existence d'une réaction péritectique dans le diagramme d'équilibre de ces deux éléments.

Une série de courbes anisothermes a été enregistrée au thermomagnétomètre pour différentes vitesses de chauffage et de refroidissement; un exemple en est donné sur la figure 1. On peut en conclure que l'hystérésis accompagnant la transformation tend à s'annuler pour les faibles vitesses de variation de la température; à la limite cette transformation se produit de façon quasi réversible à 348°C.

La cinétique de cette transformation a ensuite été précisée en étudiant, en fonction du temps dans le domaine des températures comprises entre 335 et 360°C, la variation de la force exercée sur l'échantillon par un champ magnétique inhomogène. La figure 2 montre que cette évolution est très lente si la température de maintien est très proche de 348°C; elle devient beaucoup plus rapide, soit à 360°C au chauffage, soit à 340°C au refroidissement.

Par ailleurs nous avons constaté, en accord avec les résultats de Meyer et Taglang [3], que par trempe depuis 400°C on peut obtenir un alliage constitué d'une nouvelle phase ferromagnétique, présentant un point de

Curie à 170°C, que nous appellerons « phase métastable ». Par refroidissement de l'alliage à des vitesses comprises entre $100^o.h^{-1}$ et $100^o.s^{-1}$, on peut obtenir des échantillons contenant simultanément les deux phases stable et métastable. Par chauffage de tels échantillons (*fig.* 3), il apparaît

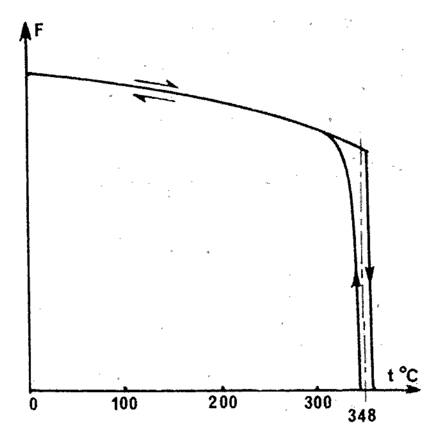


Fig. 1. — Enregistrement obtenu pour des vitesses de chauffage et refroidissement de $12^o.h^{-1}$

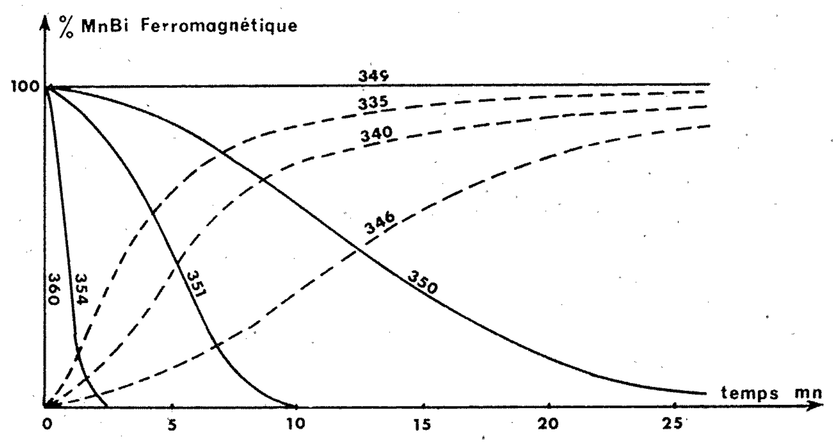


Fig. 2. — Cinétique de la transformation au voisinage de 348°C
——— au chauffage; - - - - - au refroidissement

à 170°C une anomalie A qui correspond au point de Curie de la phase métastable (évoquée ci-avant).

La poursuite du chauffage révèle de plus que cette phase métastable se transforme en phase stable d'aimantation spécifique plus grande : ce fait entraîne (entre 300 et 350°C, intervalle AB) une augmentation

de la force exercée sur l'échantillon. On observe ensuite la transformation classique conduisant à la phase stable à température élevée. L'existence simultanée de deux phases stable et métastable — après traitement thermique approprié — a été confirmée par étude radiocristallographique. Dans le cas où l'alliage est refroidi très lentement depuis 400°C (vitesse inférieure à 100°.h^{-1}) la formation de la phase métastable est totalement évitée.

Les mesures de susceptibilité magnétique, effectuées au-delà de 348°C, ont permis de montrer que Mn Bi présente un paramagnétisme normal

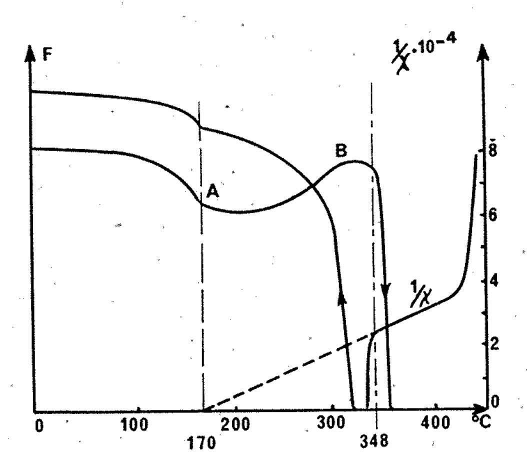


Fig. 3. — Enregistrement obtenu pour des vitesses de chauffage et refroidissement de 770°.h^{-1}

de Weiss entre 348 et 430°C, température de décomposition péritectique (*fig.* 3). L'extrapolation de la courbe $1/\chi$ jusqu'à l'axe des abscisses conduit à une température qui est précisément de 170°C; ces faits suggèrent donc que la phase stable à température élevée peut être retenue par trempe convenable depuis 400°C.

L'ensemble de ces résultats infirme l'existence d'une transition ferro-antiferromagnétique dans le composé Mn Bi au voisinage de 348°C; il montre en fait qu'à cette tempérture il se produit une transformation qui semble correspondre au passage d'une structure ferromagnétique à une structure partiellement désordonnée paramagnétique selon le schéma proposé par Roberts [2]; l'hystérésis thermique parfois observée est due à la lenteur de la transformation.

Guillaud [1], puis Seybolt [4] n'ont pas étudié de façon systématique la cinétique de cette transformation.

Seybolt a seulement remarqué qu'un traitement à 348-350°C n'entraînait aucune évolution apparente du système : de fait, nous avons montré que

— précisément dans ce domaine de température — la vitesse de réaction était très faible mais non nulle. Seul Andresen [5] a constaté une évolution des pics de diffraction neutronique par traitement entre 340 et 360°C. Par ailleurs, il convient de souligner que les auteurs précités ont préparé leurs alliages par frittage, à basse température, de poudre de Mn Bi : ces derniers contenaient de ce fait une forte proportion d'impuretés (oxydes en particulier).

Dans la présente étude, l'élaboration d'échantillons de plus grande pureté, conjuguée à l'emploi d'une méthode de thermomagnétométrie fine en continu, a permis d'analyser avec une bien meilleure précision les phénomènes susceptibles de se développer au voisinage de 348°C.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) C. Guillaud, *Thèse*, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1943.

([2]) B. W. Roberts, *Phys. Rev.*, 104, n° 3, 1956, p. 607.

([3]) J. P. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 63.

([4]) A. U. Seybolt, H. Hansen, B. W. Roberts et P. Yurcisin, *Journal of Metals*, 206, 1956, p. 606.

([5]) A. F. Andresen, *Acta Chemica Scandinavica*, 21, 1967, p. 1543.

Laboratoire de
Structure des Matériaux métalliques,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 210,
91-*Orsay, Essonne,*
et *Laboratoire central de Recherches*
de la THOMSON-CSF,
Domaine de Corbeville,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouvelle méthode de préparation d'enzymes fixées sur des supports minéraux.* Note (*) de MM. **Pierre Monsan** et **Gilbert Durand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'invertase est fixée sur des supports minéraux (brique, verre) après activation de ceux-ci par le chlorure de sulfuryle ou le chlorure de thionyle. Plusieurs autres enzymes ont été insolubilisées par cette méthode.

La fixation entraîne une résistance à la dénaturation par la chaleur même en l'absence de substrat et, en présence de substrat, l'invertase fixée a fonctionné en continu pendant 46 jours sans perdre d'activité.

De nombreuses méthodes d'insolubilisation d'enzymes ont été décrites [(1), (2), (3)] : adsorption physique, inclusion dans un gel, fixation sur un support activé, fixation sur un support par l'intermédiaire d'un agent polyfonctionnel. Les supports les plus généralement utilisés sont des polymères organiques synthétiques ou naturels. Certains de ces supports présentent le double inconvénient d'être sensibles à l'attaque des microorganismes et d'un prix de revient élevé. Weetall (4) a fixé plusieurs enzymes sur du verre poreux, mais la méthode qu'il emploie est assez compliquée.

Dans un précédent article (5), nous avons décrit la fixation d'enzymes sur de la bentonite par l'intermédiaire de chlorure de cyanuryle. Nous décrirons ici une autre méthode de préparation des enzymes insolubilisées et montrerons qu'il est possible de faire fonctionner en continu de tels complexes pendant des temps relativement longs.

Méthode de fixation. — Après avoir été séchés, pilés et tamisés (diamètre des particules compris entre 0,5 et 0,8 mm), 100 g de brique sont mis, pendant 3 h au contact de 500 ml d'une solution à 5 % de chlorure de sulfuryle ou de chlorure de thionyle dans le dioxanne. La brique est ensuite lavée par du dioxanne, puis séchée sous vide.

La fixation de l'invertase « Serva » est ensuite effectuée dans des tubes à centrifuger contenant 0,5 g de brique activée et 20 ml d'une solution à 0,1 g/l d'invertase dans l'eau distillée. Dans un tube témoin la brique activée est remplacée par de la brique non traitée. Les tubes sont agités pendant 1 h à la température ordinaire, puis la brique est séparée par décantation et lavée à l'eau distillée.

L'activité de l'invertase est mesurée par dosage des sucres réducteurs libérés. On constate que, après fixation de l'enzyme, la brique activée conserve 29,80 % de l'activité enzymatique contenue dans la solution de départ, alors que la brique non traitée n'en conserve que 0,85 %. Un traitement à la soude pour éliminer l'enzyme adsorbée n'est donc pas nécessaire, contrairement à ce qui se produisait avec la bentonite (5).

On peut supposer que l'enzyme réagit sur le support activé par l'intermédiaire de ses groupements à hydrogène labile ([6]).

En utilisant la même méthode, nous avons fixé de l'invertase sur verre pilé et sur billes de verre (diamètre moyen : 1 mm). Le verre pilé conserve 17,7 % de l'activité enzymatique initiale et les billes de verre seulement 5,4 %. Cette différence est due au fait qu'à poids égal, la surface active est beaucoup plus faible dans le cas des billes.

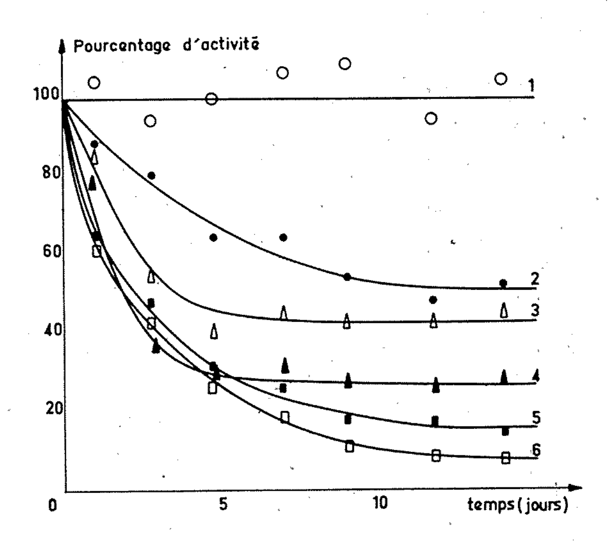


Fig. 1. — Conservation de l'activité enzymatique en l'absence de substrat avec l'invertase fixée sur bentonite (courbe 1 : 30°C; courbe 2 : 40°C); avec l'invertase adsorbée sur bentonite (courbe 3 : 30°C; courbe 4 : 40°C); avec l'enzyme libre (courbe 5 : 40°C; courbe 6 : 30°C).

D'autres enzymes ont également été insolubilisées sur la brique et, en plus de celles déjà citées dans une Note précédente ([5]), on peut ajouter la phosphatase alcaline (Worthington), la lacticodéshydrogénase de *Saccharomyces cerevisiæ*, la thréonine désaminase de la même souche de *Saccharomyces*.

Fonctionnement en continu de l'invertase. — Plusieurs essais de conservation de l'activité en fonction du temps et de la température ont été réalisés. Nous ne citerons que ceux effectués avec l'invertase liée à la bentonite par l'intermédiaire de chlorure de cyanuryle.

Nous avons comparé l'activité de l'invertase libre, de l'invertase fixée sur bentonite et de l'invertase simplement adsorbée sur bentonite. Les solutions et suspensions ont été maintenues à 30 et 40°C dans une solution tampon acétate 0,2 M à pH 5,2 pendant 15 jours. La figure 1 montre les

résultats obtenus : à 30° l'activité demeure constante tout au long de l'expérience et à 40° l'activité subit une certaine baisse pour l'enzyme fixée; l'inactivation est beaucoup plus importante avec l'enzyme adsorbée et l'enzyme *libre*.

Ces expériences ont été reprises en présence de substrat et une seule sera décrite, effectuée à la température de 50°C, en continu, dans des cellules d'ultrafiltration « Amicon » modèle 52 équipées de membranes UM-10 dont le seuil de rejet moléculaire est de 10 000, le poids moléculaire de l'invertase étant d'environ 125 000.

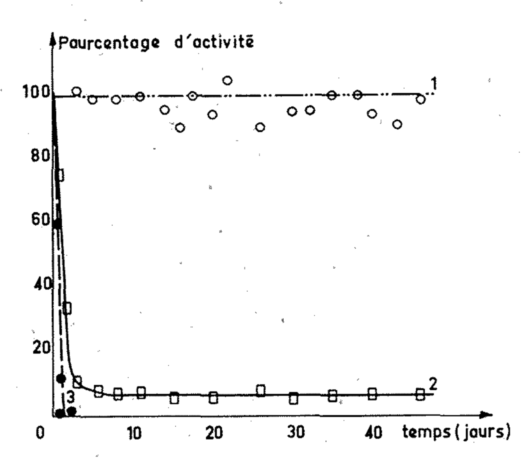


Fig. 2. — Conservation de l'activité enzymatique en présence de substrat ajouté en continu. Courbe 1 : enzyme fixée sur bentonite; courbe 2 : enzyme libre; courbe 3 : témoin sans substrat.

Dans un bain thermostaté ont été placés un flacon contenant la solution d'enzyme, une cellule contenant la solution d'enzyme libre et une cellule contenant l'enzyme fixée, les activités enzymatiques étant sensiblement égales dans les trois cas au début de l'expérience. Dans les cellules, on envoie le substrat (solution de saccharose à 5 g/l dans le tampon acétate habituel et saturée de toluène) à l'aide d'azote sous une pression de 3 bars.

La figure 2 montre les variations de l'activité enzymatique dans les deux cellules et dans le flacon. L'expérience a duré 46 jours. L'activité diminue très rapidement dans la solution témoin sans substrat. Dans la cellule où se trouve l'enzyme libre, l'activité diminue au début puis se stabilise; nous avons observé que cette activité résiduelle était due uniquement à une fraction de l'enzyme adsorbée sur la membrane d'ultrafiltration, mais que la solution était dépourvue de toute activité. Enfin, dans la cellule contenant l'enzyme fixée sur bentonite, l'activité demeure constante tout au long de l'expérience.

CONCLUSION. — La fixation d'enzymes sur des supports minéraux peut donc se faire par des réactions d'activation simples. Cette insolubilisation se traduit par une stabilité accrue de l'enzyme, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces dérivés dans des réactions enzymatiques continues à des fins industrielles.

L'étude de telles réactions est actuellement poursuivie en lit fixe et en lit agité, ainsi que leur optimisation en fonction de différents paramètres et la conception de réacteurs adaptés aux différents types d'enzymes. L'utilisation des modèles de la catalyse hétérogène doit nous permettre d'aboutir au calcul des réacteurs enzymatiques.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) L. GOLDSTEIN, dans *Fermentation advances*, Éd. D. PERLMAN, Acad. Press, New York, 1969, p. 391.

(2) G. KAY, *Process Biochem.*, août 1968, p. 36.

(3) G. G. GUILBAULT, dans *Enzymatic Methods of Analysis*, Pergamon Press, 1970, p. 235.

(4) H. H. WEETALL, *Nature*, 223, 1969, p. 959.

(5) P. MONSAN et G. DURAND, *F. E. B. S. Letters*, 1971 (sous presse).

(6) I. H. SILMAN et E. KATCHALSKI, *Ann. Rev. Biochem.*, 35, 1966, p. 873.

Laboratoire de Génie biochimique,
Institut national des Sciences appliquées,
avenue de Rangueil,
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les propriétés magnétooptiques des composés d'addition formés par les oxydes de phosphine et d'arsine avec le trifluorure de bore.* Note (*) de MM. **René Bravo**, **Marcel Durand**, **Jean-Pierre Laurent** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

L'analyse des propriétés magnétooptiques des composés d'addition formés par les oxydes de phosphine et d'arsine avec le trifluorure de bore montre que, comme on pouvait le prévoir, la coordination s'accompagne d'une évolution notable des liaisons P.O et As.O.

La capacité des oxydes de phosphine et d'arsine à former des composés d'addition est connue depuis longtemps ([1]). Nous noterons plus particulièrement que le composé $(CH_3)_3PO.BF_3$ a été préparé dès 1951 par Burg et Mc Kee ([2]) mais que, à notre connaissance, les composés homologues, du type R_3 As $O.BF_3$ n'ont pas été décrits dans la littérature.

Il nous a semblé intéressant, dans le cadre de l'étude générale des propriétés magnétooptiques des liaisons de coordination, de comparer les complexes R_3 $PO.BF_3$ et R_3 As $O.BF_3$ aux composés similaires déjà étudiés au laboratoire et, plus précisément, aux autres complexes renfermant une liaison donneur-accepteur $O \rightarrow B$ ([3]). Les résultats de l'étude magnétooptique sont rassemblés dans le tableau. Les oxydes de phosphine eux-mêmes ayant été déjà envisagés ([4]), nous nous bornerons à mentionner les données relatives, d'une part aux oxydes d'arsine, et d'autre part aux deux types de complexes R_3 $PO.BF_3$ et R_3 As $O.BF_3$.

Tableau

Composés	R_3 As O			R_3 As $O.BF_3$			R_3 $PO.BF_3$	
R	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_2H_5	C_4H_9
N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Solvant	C_4H_8O (*)	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$	pur
$[\rho]_M$ (µrd)	943	1184	1411	782	1021	1245	645	1082

(*) THF.

On peut vérifier que la contribution des restes $—CH_2—$, obtenue en comparant les différents termes dans les séries R_3 As O, R_3 As $O.BF_3$ et R_3 $PO.BF_3$, présente ici des valeurs toujours proches de celle qui est habituellement observée (73 µrd).

La constatation intéressante qui s'impose est que les complexes R_3 $MO.BF_3$ (avec $M = P$ ou $M = As$) se caractérisent par des rotations moléculaires très faibles, inférieures même à celles des molécules R_3 MO isolées. Si cette remarque est évidente, à la lecture du tableau, pour les dérivés de l'arsenic, il faut toutefois rappeler, en ce qui concerne ceux du

phosphore, que les composés $(C_2H_5)_3PO$ et $(C_4H_9)_3PO$ ont été crédités respectivement des valeurs $[\rho]_M = 685$ et 1136 µrd ([4]), supérieures à celles des composés $R_3PO.BF_3$ correspondants (645 et 1082 µrd). Il apparaît ainsi que la différence δ entre les rotations moléculaires des complexes $R_3MO.BF_3$ et celles des R_3MO est égale en moyenne à — 160 µrd pour les dérivés de l'arsenic et à — 47 µrd pour ceux du phosphore.

Si une situation semblable a été déjà observée pour les composés présentant des liaisons de coordination $N \rightarrow B$ et $P \rightarrow B$, les complexes formés par des molécules oxygénées et BF_3 que nous avons examinés jusqu'à présent ont, au contraire, une rotation légèrement supérieure ou au moins égale à celle de la base de Lewis qui leur correspond. Ainsi, la différence δ qui est égale à — 155 µrd pour $R_3N.BF_3$ ([5]) et à — 183 µrd pour $R_3P.BF_3$ ([6]) prend les valeurs $\simeq 0$ µrd pour $R_2O.BF_3$, + 28 µrd pour $R_2CO.BF_3$ et + 19 µrd pour $RCO_2R'.BF_3$ ([5]).

Pour préciser la nature de ce comportement particulier qui écarte les complexes $R_3MO.BF_3$ des autres composés d'addition présentant une liaison $O \rightarrow B$, nous pouvons revenir au mode d'analyse général ([7]) en considérant la quantité

$$\Delta[\rho]_M = [\rho]_M \text{ (complexe)} - \sum [\rho]_M \text{ (composants)}.$$

En retenant pour BF_3 la valeur antérieurement proposée ([3]), soit $[\rho]_M = 351$ µrd, on obtient

$$\Delta[\rho]_M = 782 - (943 + 351) = -512 \text{ µrd (composé n° 4)},$$
$$\Delta[\rho]_M = 1021 - (1184 + 351) = -514 \text{ » (» n° 5)},$$
$$\Delta[\rho]_M = 1245 - (1411 + 351) = -517 \text{ » (» n° 6)},$$
$$\Delta[\rho]_M = 645 - (685 + 351) = -391 \text{ » (» n° 7)},$$
$$\Delta[\rho]_M = 1082 - (1136 + 351) = -405 \text{ » (» n° 8)},$$

soit en moyenne :

$$\Delta[\rho]_M = -514 \text{ µrd pour } R_3AsO.BF_3,$$
$$\Delta[\rho]_M = -398 \text{ µrd pour } R_3PO.BF_3,$$

alors que l'on a

$$\Delta[\rho]_M = -351 \text{ µrd pour } R_2O.BF_3 \text{ par exemple.}$$

Cette quantité $\Delta[\rho]_M$ traduit l'ensemble des modifications subies par les deux édifices moléculaires lors de la complexation; parmi les facteurs correspondants à ces diverses modifications, certains ont ici une importance négligeable : tel est le cas pour les effets liés au blocage d'un doublet de l'oxygène ainsi que pour la rotation propre à la liaison $O \rightarrow B$ [([7]), ([8])]. Par contre, on doit prendre en considération la disparition des liaisons π existant dans BF_3 libre qui s'accompagne d'une importante dépréciation de la rotation magnétique évaluée à — 327 µrd ([7]). Cet effet est cependant

identique pour tous les complexes où cet accepteur est impliqué et ne saurait donc être responsable des différences de comportement existant entre les composés $R_2O.BF_3$ d'une part et les composés $R_3MO.BF_3$ d'autre part. Les causes ne peuvent en définitive, en être recherchées qu'au niveau des liaisons M.C et M.O. Les modifications subies par ces liaisons se traduisent par un effet que, par différence, on peut estimer voisin de — 71 μrd pour $R_3PO.BF_3$ et de — 187 μrd pour $R_3AsO.BF_3$, c'est-à-dire notablement supérieur à celui qu'on observe dans les composés $R_2O.BF_3$, soit — 23 μrd [7].

Pour pousser plus avant cette analyse, il faut remarquer que la rotation des liaisons M.C, pour leur part, ne peut qu'augmenter au moment de la coordination de l'oxygène au bore. Cette coordination entraînant nécessairement un déplacement de charge de O vers B, l'électronégativité de M ne peut qu'augmenter et se rapprocher aussi de celle des restes R (2,52) qu'il s'agisse de P (2,1) ou de As (2,0) et le caractère ionique partiel I des liaisons M.C diminuant, leur rotation augmente puisque dans la relation $\rho_{M.C} = a + b\, I_{M.C}$ le coefficient b est négatif [9].

L'essentiel des effets observés (—71 et —187 μrd) doit donc traduire les perturbations électroniques subies par les liaisons M.O lors de la complexation. Celles-ci étaient bien entendu prévisibles; en l'état actuel des choses, on ne peut cependant préciser si elles se limitent à une modification du transfert de charge σ le long des liaisons M.O ou si elles comportent aussi un changement dans la multiplicité éventuelle de ces liaisons.

Partie expérimentale. — Les composés $R_3MO.BF_3$ ont été obtenus par barbotage de BF_3 gazeux dans une solution des oxydes R_3MO dans le tétrachlorure de carbone.

La préparation des oxydes R_3AsO et R_3PO a été effectuée suivant les méthodes déjà décrites [(10) et (2), (11), (12)].

Les échantillons examinés présentent les caractéristiques suivantes :

N° 1 : F 100-102°C;
2 : F 96,1-96,8°C [10], $É_{0,01}$ 124°C;
3 : F 102-104°C; $É_{0,01}$ 141°C;
4 : F 142-144°C;
5 : F 186-188°C;
6 : F 44-46°C, $É_{0,01}$ 235°C;
7 : F 118-119°C;
8 : $É_{0,1}$ 196°C; d_4^{20} $1,067_3$; n_D^{20} $1,439_0$.

Ces deux dernières déterminations ont été effectuées sur le composé en surfusion.

Les rotations magnétiques moléculaires ont été déterminées au moyen de l'appareillage habituel du laboratoire ([3]) pour la radiation $\lambda = 0{,}578\ \mu$ et à 20°C. Les composés n°s 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 ont été examinés en solution et le composé n° 8 en surfusion.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) A. W. Hofmann, *Ann.*, Suppl. I.2, 1861.
([2]) A. B. Burg et W. E. Mc Kee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4590.
([3]) J.-P. Laurent, *Ann. Chem.*, (13), 6, 1961, p. 677.
([4]) M.-C. Labarre, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1966.
([5]) F. Gallais et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1636.
([6]) F. Gallais et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1111.
([7]) F. Gallais, J.-F. Labarre, J.-P. Laurent et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 375.
([8]) F. Gallais, J.-F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.
([9]) F. Gallais, J.-F. Labarre, D. Voigt et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1175.
([10]) A. Merijanian et R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, 5, (2), 1966, p. 187.
([11]) I. Lindqvist et G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1753.
([12]) G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1re éd., 1930.

*Département
de Chimie inorganique
de l'Université Paul Sabatier
de Toulouse,
Laboratoire associé,* n° 160,
au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude paramétrique des oxydes mixtes de formule* $Ba_3 Fe_{2-x} Ln_x U O_9$ *avec* Ln = Y, Er, Ho, Dy. Note (*) de MM. **Jean-Claude Grenet** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de variation du paramètre cristallin en fonction du taux de substitution du fer par le lanthanide dans les systèmes $Ba_3 Fe_{2-x} Ln_x UO_9$ présentent un changement de pente pour x voisin de 1. Ceci suggère la possibilité d'une substitution du lanthanide en site dodécaédrique et en site octaédrique.

L'étude générale des oxydes mixtes à structure pérovskite contenant du baryum et de l'uranium nous a conduits à envisager la préparation des composés de formule $Ba_3 Fe^{III}_{2-x} Ln^{III}_x U O_9$. Ces composés peuvent être considérés comme les termes d'une solution solide entre $Ba_3 Fe_2 UO_9$ — composé déjà étudié au laboratoire (¹) — et l'oxyde mixte hypothétique « $Ba_3 Ln_2 UO_9$ ». En exet, les phases $Ba_3 Ln_2 UO_9$ n'ont généralement pas la composition stœchiométrique [(²), (³)] : leur formule brute est $Ba_3 UO_6$, $y Ln_2 O_3$ avec $0{,}90 < y < 1$.

La méthode générale de préparation suivante a été retenue : mélange et recuit à l'air en nacelle de platine à 1300°C du carbonate de baruym et des oxydes $Fe_2 O_3$, $U_3 O_8$ et $Ln_2 O_3$ dans des proportions correspondant à l'équation chimique générale :

$$3\,Ba\,CO_3 + \frac{1}{3} U_3 O_8 + \frac{2-x}{2} Fe_2 O_3 + \frac{x}{2} Ln_2 O_3 + \frac{1}{6} O_2 = Ba_3 Fe_{2-x} Ln_x UO_9 + 3\,CO_2.$$

Une meilleure cristallisation des produits est obtenue après un recuit de quelques heures à 1400°C. A la suite du dernier recuit un contrôle aux rayons X permet de montrer qu'il n'existe aucune impureté pour $0 \leq x < 1{,}60$. Pour des compositions correspondant à $x \geq 1{,}60$ les diagrammes de diffraction X montrent de faibles traces d'impuretés non encore identifiées.

Le tableau rassemble les paramètres cristallins des oxydes mixtes de formule générale $Ba_3 Fe_{2-x} Ln_x UO_9$ avec Ln = Y, Er, Ho et Dy. Les mesures sont effectuées à température ambiante au moyen d'un diffractomètre « Philips » PW 1310/00 étalonné préalablement avec du silicium (A = 5,4304 Å). Les paramètres figurant dans le tableau sont donnés avec une précision de ± 0,003 Å.

Nous avons montré sur la figure les résultats correspondant au système $Ba_3 Fe_{2-x} Dy_x UO_9$. Cette figure appelle quelques remarques :

— l'évolution paramétrique bien que régulière ne suit pas la loi de Végard. La courbe $a = f(x)$ se décompose en trois parties dont deux sont linéaires;

— pour des compositions correspondant à $x = 0{,}60$, les raies d'ordre de la pérovskite (h, k, l impairs), présentes pour les phases les plus riches en

TABLEAU

x	$Ba_3Fe_{2-x}Y_xUO_2$	$Ba_3Fe_{2-x}Er_xUO_9$	$Ba_3Fe_{2-x}Ho_xUO_9$	$Ba_3Fe_{2-x}Dy_xUO_9$
0,00...	8,250	8,250	8,250	8,250
0,20...	–	8,301	8,301	8,308
0,40...	8,353	8,351	8,348	8,357
0,60...	8,392	8,407	8,400	8,408
0,80...	8,450	8,443	8,452	8,461
1,00...	8,487	8,486	8,493	8,505
1,20...	8,530	8,527	8,538	8,548
1,40...	8,571	8,564	8,575	8,588
1,60...	8,601	8,601 (a)	8,597 (a)	8,623 (a)
1,80...	–	8,613 (a)	–	8,651 (a)
2,00...	8,70 (b)	8,662 (c)	–	8,696 (b)

(a) Les diagrammes de diffraction X de ces composés présentent des traces d'impuretés.

(b) et (c) Les composés $Ba_3Dy_2UO_9$ (3) et $Ba_3Er_2UO_9$ (2) n'existent pas à la composition stœchiométrique. Ils sont définis par les formules Ba_3UO_6, 0,92 Er_2O_3 et Ba_3UO_6, 0,95 Dy_2O_3 pour lesquelles nous donnons le paramètre de la maille cubique équivalente.

fer, disparaissent progressivement. Cependant, la disparition des raies de surstructure n'implique pas nécessairement celle de l'ordre cristallographique et l'absence de discontinuité dans l'évolution paramétrique nous a incités à conserver une indexation en maille double;

— les paramètres mesurés semblent indiquer une répartition particulière des cations dans les différents sites cristallographiques.

Sur la figure, nous avons porté les variations paramétriques calculées *a priori* par la méthode des invariants (4) pour différents modes de distribution des cations sur les sites cristallographiques :

— la droite AE représente la variation du paramètre cristallin dans l'hypothèse d'une substitution du fer par le dysprosium avec migration du baryum des sites dodécaédriques vers les sites octaédriques, le dysprosium occupant les sites dodécaédriques laissés vaccants par le baryum;

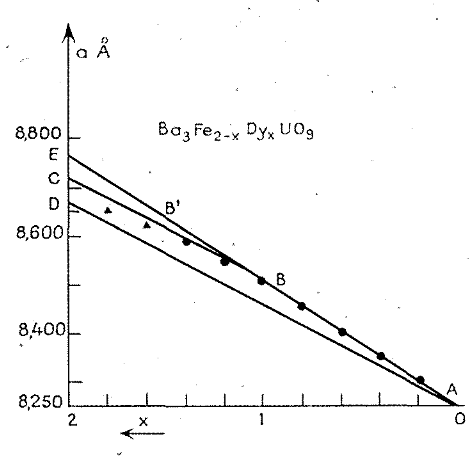
— la droite AD représente la variation du paramètre cristallin dans l'hypothèse d'une substitution du fer par le dysprosium en site octaédrique uniquement;

— la droite BC représente la variation du paramètre cristallin dans le cas d'une substitution du fer par le dysprosium en site octaédrique compte tenu du fait qu'un dysprosium occupe déjà un tiers des sites dodécaédriques (point B).

Nous constatons que les points expérimentaux pour $0 \leq x \leq 1,40$ se placent exactement sur la droite AE jusqu'à $x = 1,00$ (B), puis sur la droite BC jusqu'à $x = 1,40$ (B'). Pour une partie B' D qui n'est pas linéaire, nous ne proposons pas d'interprétation car les diagrammes de rayons X présentent, pour les composés correspondants, des traces d'impuretés.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs suggèrent une substitution du dysprosium en site dodécaédrique jusqu'à un taux

d'occupation de un tiers ($x = 1$), puis une substitution en site octaédrique jusqu'à $x = 1,40$. Il s'agit là d'une hypothèse de travail qu'il convient de présenter avec certaines réserves. Cependant, nous remarquons qu'il se produit exactement le même phénomène pour tous les systèmes étudiés, ce qui n'est pas surprenant puisque les quatre cations Y^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+} et Dy^{3+} sont très voisins du point de vue de leur rayon ionique (5) ou de leur distance caractéristique (4).



● Points expérimentaux.
▲ Produits présentant des impuretés.

Notre travail consistera maintenant à confirmer ou infirmer l'hypothèse qui nous a été suggérée par la méthode des invariants, en utilisant les techniques permettant de connaître la répartition des cations dans les sites cristallographiques comme par exemple l'étude cristallographique par intensités de raies de diffraction X, l'étude magnétique à basse température, l'étude par effet Mossbauer, etc.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) C. Ropars, J. Berthon, J. C. Bernier et P. Poix, *Ann. Chim.*, 14, n° 1, 1966, p. 377-382.
(2) B. Philibert, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences d'Orsay, 1968.
(3) A. Vaures, Communication privée.
(4) P. Poix, *Relations entre les distances anion-cation et les paramètres cristallins* (*Séminaires de Chimie de l'État solide*, 1, C. D. U. et S.E.D.E.S., 1966-1967, p. 82).
(5) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
(6) Fr. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type compounds*, Pergamon.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Système* $Np(MoO_4)_2$-$NaMoO_4$: *Identification des phases* $Na_4Np(MoO_4)_4$ *et* $Na_2Np(MoO_4)_3$ *de type scheelite.* Note (*) de M. **William Freundlich** et Mme **Monique Pagès**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système molybdate de neptunium-molybdate de sodium par microanalyse thermique différentielle et diffraction des rayons X, a mis en évidence deux nouvelles phases : $Na_2Np(MoO_4)_3$ de structure scheelite et $Na_4Np(MoO_4)_4$ surstructurée. Ces deux composés sont à fusion non congruente.

Des composés $M^I_1Y^{III}(WO_4)_4$ (1) et $M^I_2Th^{IV}(MoO_4)_3$ (2) de structure scheelite sont connus. Ceci indique que la substitution complète des ions calcium par des ions monovalents *et* tri- ou tétravalents dans le réseau de la scheelite est possible suivant les schémas

$$2\,Ca^{2+} = M^+ + Y^{3+},$$
$$3\,Ca^{2+} = 2M^+ + Th^{4+}.$$

Dans certains cas, on observe une surstructure comme pour $Na_2Th(WO_4)_3$ et pour les composés de type $Na^I_5Y^{III}(WO_4)_4$ et $M^I_4Th^{IV}(WO_4)_4$.

Le présent travail concerne les réactions dans l'état solide entre les molybdates de neptunium et de sodium, le diagramme liquide-solide et l'identification des phases cristallines formées.

Les réactions sont réalisées par des recuits entre 500 et 600°C de différents mélanges dans des creusets en platine fermés. Le molybdate de neptunium IV est préparé à 700°C à partir des oxydes MoO_3 et NpO_2 (3).

L'analyse thermique est effectuée avec un microanalyseur thermique différentiel à thermocouples creux, où sont placées les coupelles de platine serties (capacité : 6 µl). La sensibilité de l'appareil permet de travailler à l'échelle du milligramme.

Le diagramme d'équilibre est établi à partir des courbes d'échauffement (vitesse de 3 à 6°C/mn), le refroidissement donne en général des surfusions importantes.

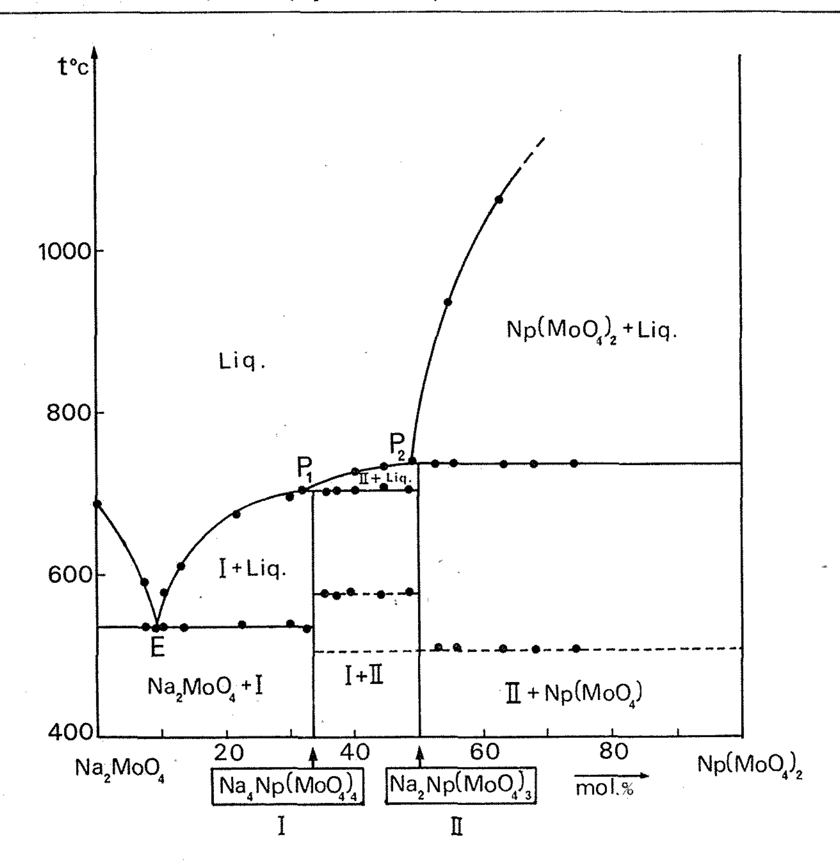
L'identification des phases est obtenue par diffraction des rayons X au moyen d'une chambre « Guinier-de Wolff » (4).

Deux phases ternaires sont mises en évidence, les molybdates

$$Na_4Np(MoO_4)_4 \quad \text{et} \quad Na_2Np(MoO_4)_3.$$

Le diagramme d'équilibre liquide-solide (*fig.*) présente trois invariants, un eutectique et deux péritectiques :

	Eutectique E	Péritectique P_1	Péritectique P_2
t (°C)	538	704	736
Moles $Np(MoO_4)_2$ %	9	32	49



Les deux composés sont à fusion non congruente et chacun présente une transformation polymorphique réversible à 580 et 500°C respectivement. Les formes « haute température » n'ont pas pu être conservées métastables, même par trempe rapide dans l'azote liquide.

$Na_4Np(MoO_4)_4$. — Le spectre de diffraction X de cette phase est analogue à celui du molybdate $Na_4Th(MoO_4)_4$. Il peut être indexé (tableau I) dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = 11,240 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 11,800 \text{ Å}.$$

Ce molybdate présente une surstructure, le paramètre a de la maille élémentaire est environ deux fois celui de la scheelite.

$Na_2Np(MoO_4)_3$. — Ce composé est isotype de $Na_2Th(MoO_4)_3$, son diagramme de poudre peut s'indexer (tableau II) dans le système quadratique avec les valeurs de paramètres

$$a = 5,224 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 11,420 \text{ Å}.$$

TABLEAU I

$Na_4Np(MoO_4)_4$

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{rel}	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{rel}
1 0 1...	8,15	8,145	TF	4 2 2...	2,310	2,312	tf
2 0 0...	5,62	5,620	tf	4 1 3...	2,241	2,243	»
2 1 1...	4,62	4,625	m	5 0 1...	2,205	2,208	»
1 0 3...	3,72	3,715	f	5 2 1...	2,056	2,055	f
3 0 1...	3,57	3,571	m	4 4 0...	2,000	1,987	f
2 1 3...	3,097	3,099	tf	4 3 3...	1,951	1,951	f
3 1 2...	3,049	3,045	TF	4 2 4...	1,912	1,913	m
3 2 1...	3,01	3,013	tf	3 2 5...	1,882	1,882	f
0 0 4...	2,950	2,950	f	6 1 1...	1,828	1,827	f
3 0 3...	2,712	2,715	f	6 2 0...	1,777	1,778	f
4 1 1...	2,652	2,657	tf	3 1 6...	1,720	1,721	f
2 0 4...	2,612	2,614	tf	6 3 0...	1,674	1,675	f
4 2 0...	2,512	2,513	m	5 4 3...	1,604	1,603	f
3 2 3...	2,442	2,443	m	7 2 1...	1,532	1,532	m

TABLEAU II

$Na_2Np(MoO_4)_3$

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{rel}	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{rel}
1 0 1...	4,72	4,75	m	1 1 6...	1,690	1,692	m
1 1 2...	3,10	3,102	TF	2 1 5...	1,632	1,635	tf
0 0 4...	2,85	2,855	m	3 1 2...	1,585	1,588	m
2 0 0...	2,61	2,612	m	2 2 4...	1,549	1,550	f
2 1 1...	2,31	2,290	tf	4 0 0...	1,304	1,306	tf
1 1 4...	2,26	2,260	tf	3 1 6...	1,247	1,248	m
2 1 3...	1,98	1,990	tf	4 1 3...	1,201	1,202	tf
2 0 4...	1,927	1,926	F	4 0 4...	1,184	1,187	tf
2 2 0...	1,844	1,847	m	4 2 0...	1,165	1,168	tf

On constate donc une isotypie entre les phases $Na_4M^{IV}(MoO_4)_4$ et $Na_2M^{IV}(MoO_4)_3$ du neptunium et du thorium.

(*) Séance du 21 juin 1971.
(1) L. R. SILLEN et H. SUNDWALL, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 17 A, 1943, p. 10.
(2) V. K. TRUNOV et N. N. BUŠNEV, *Radiokhimija*, 11, n° 2, 1969, p. 245.
(3) W. FREUNDLICH et M. PAGÈS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 392.
(4) M. PAGÈS et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2181.

Institut du Radium,
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Déformation orthorhombique pseudo-hexagonale des phases* Nb Fe Ge, Ta Mn Ge *et* Ta Mn Si. Note (*) de M. **Bernard Deyris**, Mme **Jeanine Roy-Montreuil**, MM. **Alain Rouault**, **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique des phases Nb Fe Ge, Ta Mn Ge et Ta Mn Si, a permis de leur attribuer une structure orthorhombique, dérivée du type Fe_2 P hexagonal.

Dans un travail précédent [(1), (2)] nous avons montré que les phases Nb Mn Si et Nb Mn Ge cristallisent dans la structure hexagonale Fe_2 P ($P\bar{6}2m$). Des phases homologues Nb Fe Ge, Ta Mn Ge et Ta Mn Si existent mais adoptent une symétrie orthorhombique, dérivée de la structure de Fe_2 P. En effet, l'observation des clichés de diffraction X montre la présence de doublets ou de triplets ou parfois de raies simples correspondant tant en position qu'en intensité globale aux raies uniques des clichés obtenus à partir des composés de structure Fe_2 P. Jeitschko (3) signale l'existence des composés Ti Fe Si et Ti Fe Ge qui présentent également une structure orthorhombique dérivée de la structure de Fe_2 P.

Étude de Nb Fe Ge. — La préparation de différents échantillons de composition équiatomique pour les uns ou variant légèrement autour du rapport 1 : 1 : 1 pour les autres, ne nous a pas permis d'obtenir la phase Nb Fe Ge rigoureusement pure. Les impuretés toujours présentes n'ont pu être identifiées. Toutefois, pour une composition Nb_{1-x} Fe Ge (x étant inférieur à 0,05) les traces d'impuretés sont réduites.

Deux méthodes de préparation ont été utilisées :

— un mélange pulvérulent des éléments de bonne pureté, scellé sous vide primaire en ampoule de silice, subit un premier traitement thermique à 700°C. Un deuxième traitement thermique à 1050°C termine la réaction;

— des éléments massifs de haute pureté sont fondus, sur sole de cuivre refroidie, au four haute fréquence sous atmosphère d'argon. Le produit obtenu, après broyage, subit un recuit à 1020°C.

Les deux méthodes conduisent à des échantillons identiques. Un recuit prolongé à 1020°C de différents échantillons a provoqué la formation de cristaux de faibles dimensions de la phase Nb Fe Ge.

L'étude radiocristallographique a été conduite en utilisant un montage Seeman-Bohlin avec le rayonnement K_α d'une anticathode de fer et une chambre de Weissenberg avec le rayonnement K_α d'une anticathode de

molybdène. Les clichés de diffraction X obtenus à partir d'échantillons en poudre montrent quelques très faibles raies de surstructure. Cependant seule l'étude d'un monocristal a confirmé le doublement du paramètre correspondant au paramètre c de la structure hexagonale Fe_2P.

La phase Nb Fe Ge cristallise dans le système orthorhombique. Elle a pour paramètres :

$$a = 7{,}195 \pm 0{,}002\ \text{Å},$$
$$b = 11{,}173 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$c = 6{,}489 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

L'étude des clichés obtenus à l'aide de la chambre de Weissenberg a permis d'établir les conditions de diffraction suivantes :

$$hkl : \ h + k + l = 2n,$$
$$h0l : \ h = 2n \ (l = 2n).$$

Les deux groupes d'espace autorisés par ces conditions sont I*ma* 2 et I *mam*. Toutefois la structure de Nb Fe Ge dérivant étroitement de la structure de Fe_2P, il convient d'éliminer le groupe I *mam* qui, comme le signale Jeitschko (3) présente un axe binaire incompatible avec l'axe inverse d'ordre 6 de la structure de Fe_2P.

ÉTUDE DE Ta Mn Ge. — Ce composé a été préparé à partir de mélanges des éléments pulvérulents soumis aux mêmes traitements thermiques que ceux décrits pour Nb Fe Ge. La phase Ta Mn Ge n'a pu être obtenue rigoureusement pure et semble présenter des écarts à la stœchiométrie. Elle serait faiblement déficitaire en tantale.

L'étude radiocristallographique n'a pu être conduite que sur des échantillons en poudre en utilisant un montage Seeman-Bohlin. La phase Ta Mn Ge cristallise dans le système orthorhombique. La présence de quelques faibles raies de surstructure de mêmes indices que celles observées pour Nb Fe Ge nous conduit, par comparaison avec ce composé, à lui attribuer les paramètres suivants :

$$a = 7{,}230 \pm 0{,}002\ \text{Å},$$
$$b = 11{,}189 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$c = 6{,}499 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

ÉTUDE DE Ta Mn Si. — Ce composé malgré différents traitements thermiques subis par les échantillons, n'a pu être obtenu parfaitement cristallisé. L'état de cristallisation du produit provoque un élargissement des raies de diffraction, ce qui ne nous a pas permis de mesurer les paramètres avec une grande précision. Cette phase nous paraît de même struc-

ture que Nb Fe Ge et Ta Mn Ge, c'est pourquoi nous lui attribuons les paramètres :

$$a = 7{,}064 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$b = 10{,}995 \pm 0{,}006 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}375 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Les composés Nb Fe Ge, Ta Mn Ge et Ta Mn Si peuvent être rapprochés dès maintenant de Ti Fe Si et Ti Fe Ge. Mais pour les trois premières phases la déformation orthorhombique de la structure hexagonale de type Fe_2P pourrait être liée à des écarts à la stœchiométrie que ne présentent pas les deux dernières [3].

L'étude, actuellement en cours, des intensités de taches de diffraction des clichés obtenus à l'aide de la chambre de Weissenberg devra permettre de préciser la structure de Nb Fe Ge.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) B. Deyris, J. Roy-Montreuil, R. Fruchart et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4, 1968, p. 1303.
(2) J. Roy-Montreuil, B. Deyris, R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 615.
(3) W. Jeitschko, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 815.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. n° 420,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes monoperoxo du vanadium V*. Note (*)
de MM. **François Offner** et **Jean Dehand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'eau oxygénée sur l'hémipentoxyde de vanadium en présence de coordinats tridentés (acide 2-, 6-dicarboxylique et terpyridine) permet d'isoler deux complexes monoperoxo. Leur étude, en particulier spectroscopique, indique que ces composés sont heptacoordinés et répondent aux formules respectives : $[NH_4][VO(O_2)H_2O$ dipic.$]$, H_2O et $[Ba][VO_2(O_2)$ terpy.$]_2$.

Dans le cadre de notre étude sur les complexes peroxydés du vanadium V, nous avons étudié deux complexes monoperoxo, l'un avec l'acide pyridine 2-, 6-dicarboxylique (dipic.) déjà signalé mais non étudié du point de vue spectroscopique infrarouge par Hartkamp [(1), (2)], l'autre, nouveau, avec la terpyridine (terpy.).

Partie expérimentale. — *Complexe avec l'acide dipicolinique* : Nous avons procédé de manière analogue à Hartkamp (2) et obtenu des cristaux rouge foncé.

Complexe avec la terpyridine : 0,91 g de V_2O_5 Merck puriss. sont dissous dans 60 ml d'eau oxygénée « Prolabo Electro » à 30 %. A la solution obtenue, on ajoute 1,22 g de $BaCl_2$, 2 H_2O « Prolabo » et 1,20 g de terpyridine « Fluka puriss. »; la solution rouge foncé obtenue est mise à 0°C; au bout de un mois, des cristaux rouge foncé se forment et sont séparés.

L'oxygène actif a été dosé potentiométriquement par cérimétrie avec électrode de platine. Le vanadium a été dosé à l'état de V_2O_5 par calcination du produit après destruction par NH_4OH concentré. Le carbone, l'azote et l'hydrogène ont été dosés par le centre de micro-analyses C.N.R.S. de notre Institut.

$[NH_4][VO(O_2)H_2O$ dipic.$]$ 1 H_2O : calculé %, C 26,4; N 8,80; H 3,44; (O) actif 5,0; V 16,1; trouvé %, C 26,6; N 8,70; H 3,74; (O) actif 5,2; V 16,4.

$[Ba][VO_2(O_2)$ terpy.$]_2$: calculé %, C 43,3; N 10,1; H 2,4; (O) actif 3,8; V 12,2; Ba 16,5; trouvé %, C 43,7; N 10,6; H 2,7; (O) actif 3,4; V 11,8; Ba 16,1.

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un spectrophotomètre « Beckman » IR 11 (70-600 cm^{-1}) dans le nujol entre plaques de polyéthylène et IR 12 (400-4 000 cm^{-1}) en pastille de KBr.

Les spectres ultraviolets ont été obtenus sur spectrophotomètre « Beckman » DK 2 A, en solution dans l'eau, dans des cuves de 1 cm d'épaisseur. Les conductibilités ont été mesurées à 25° avec un conducti-

mètre « Beckman » RC 18. La constante de la cellule (1,072 cm^{-1}) a été déterminée à l'aide d'une solution de KCl (0,02 M); la conductibilité de l'eau utilisée était de $2.10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — *Spectres infrarouges.* — *Partie minérale:*

TABLEAU I

(F : fort; m : moyen; f : faible)

	ν (V=O)	ν (O—O)	ν (V<O O) s.	ν (V<O O) as.
K_3VO_8	–	850 F	560 F	605 m
$[NH_4][VO(O_2)H_2O$ dipic.$]H_2O$	929 F	839 m	570 F	610 m
$[Ba][VO_2(O_2)$ terpy.$]_2$	950 F 968 m	832 m	570 m	605 f

Les fréquences correspondant aux vibrations ν (O—O) sont en accord avec celles publiées précédemment [(3), (4), (5)], ainsi que celles ν (V=O) (6). Dans le cas du complexe avec la terpyridine, la présence de deux bandes à 950 et 968 cm^{-1} indique une structure vraisemblable d'un composé *cis*-dioxo (6). L'acide dipicolinique joue le rôle de coordinat tridenté; nous relevons une bande à 246 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation (V—N). Cette fréquence, à quelques cm^{-1} près, se retrouve dans nos complexes peroxydés avec la bipyridine et l'*o*-phénanthroline (7). De plus, une molécule d'eau est coordinée au vanadium; la vibration (V—OH_2) apparaît à 345 cm^{-1}, domaine caractéristique des complexes aquo des métaux de la première série de transition (8).

Partie organique. — Dans le cas du complexe avec l'acide dipicolinique, la bande correspondant à la vibration d'élongation antisymétrique O—C=O se déplace de 1700 cm^{-1} dans l'acide libre à 1670 cm^{-1}; dans le dipicolinate de sodium, cette bande descend jusqu'à 1618 cm^{-1} (10); l'épaulement observé à 1650 cm^{-1} correspond à l'eau de cristallisation.

La vibration symétrique O-C=O qui se situe dans la région 1300-1400 cm^{-1} n'a pu être rigoureusement attribuée, par suite de la présence de la bande intense due à l'ion ammonium. L'apparition de nouvelles bandes à 1190 et 1040 cm^{-1} est une preuve supplémentaire de la coordination.

La coordination de la terpyridine est mise en évidence par :

— l'absence de bande entre 2 300 et 2 500 cm^{-1} (9), caractéristique du terpyridinium;

— le dédoublement à 780 et 755 cm^{-1}, correspondant aux vibrations hors du plan des hydrogènes, qui apparaît à 760 cm^{-1} dans le coordinat libre;

— l'apparition de nouvelles bandes à 1325 et 1180 cm^{-1}.

Spectres ultraviolets. — Les spectres ultraviolets des complexes ont été faits dans l'eau. Les transitions à 23,15 kK (ε 450) dans le complexe de l'acide dipicolinique et 23,25 kK (ε ∼ 350) dans celui de la terpyridine seraient la preuve, d'après Hartkamp [1], d'un complexe monoperoxo.

TABLEAU II

Ultraviolet de la partie organique

Acide dipicolinique	ν			36,50	51,55
	ε			7 000	29 000
$[NH_4][VO_2(O_2)H_2O$, dipic.] $1H_2O$	ν			36,75	49,75
	ε			4 800	30 000
Terpyridine	ν	29,40	34,75	43,70	49,25
	ε	2 000	11 000	15 000	38 000
$[Ba][VO_2(O_2)$ terpy.$]_2$	ν	28,60	34,25	37,05	48,30
	ε	14 000	6 000	6 000	43 000

(ν en kK, 1 kK = 1 000 cm^{-1}.)

Les déplacements des bandes propres au coordinat et de transfert de charge sont également caractéristiques de leur coordination.

Conductibilité (concentration 10^{-3} M) des complexes dans l'eau). — Les valeurs expérimentales obtenues pour $[NH_4][VO(O_2)H_2O$ dipic.) $1H_2O$ (107 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$) et pour $[Ba][VO_2(O_2)$ terpy.$]_2$ (192 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$) confirment qu'il s'agit respectivement d'un électrolyte 1/1 et 2/1, et justifient les formules déterminées analytiquement.

CONCLUSION. — Les déplacements de bandes sur les spectres infrarouge et ultraviolet prouvent que la terpyridine et l'acide pyridine 2-, 6-décarboxylique sont coordinés et agissent comme tridentates.

Pour ces deux composés, le vanadium est heptacoordiné.

La formule que nous proposons pour le complexe de l'acide dipicolinique avait déjà été proposée par Hartkamp [2] et est confirmée par l'étude radiocristallographique de Mitschler et Weiss [11]. Elle est différente de celle du complexe dinucléaire « oxo monoperoxo » du titane avec le même coordinat [[12], [13]], qui renferme un pont oxo. Dans le cas du complexe avec la terpyridine, la structure *cis* dioxo déjà signalée [[14], [15]] pour des complexes hexacoordinés du vanadium est, d'après nos résultats de spectroscopie infrarouge, la plus vraisemblable.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) H. HARTKAMP, *Anal. Chem.*, 171, 1959, p. 262.
(2) H. HARTKAMP, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 553.
(3) W. P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5248.

([4]) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 520.
([5]) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 397.
([6]) W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, 5, 1970, p. 459.
([7]) F. Offner et J. Dehand (à paraître).
([8]) I. Nakagawa et T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 429.
([9]) A. R. Katritzky, *Quart. Rev.*, 13, 1959, p. 353.
([10]) D. V. Naik et C. Curran, *Inorg. Chem.*, 10, (5), 1971, p. 1017.
([11]) A. Mitschler et R. Weiss (à paraître).
([12]) J. Mühlebach, R. Muller et G. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, 9, (11), 1970, p. 2381.
([13]) D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, 9, (11), 1970, p. 2391.
([14]) L. O. Atoumyan et M. A. Porai Koshits, *Zhur. Strukt. Khim.*, 10 (5), 1969, p. 853.
([15]) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 211.

Laboratoire de Chimie de Coordination
et Laboratoire de Chimie minérale
et structurale,
associés au C. N. R. S. LA 134,
Institut de Chimie,
B. P. n° 296/R 8,
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mailles cristallines des composés* 4 $Na_2O.5TiO_2$ et $x Na_2O.yTiO_2$ (*x/y voisin de* 3/4). Note (*) de Mme **Suzanne Launay**, MM. **Michel Mayer** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mailles cristallines de deux composés oxygénés du titane (IV) mis en évidence dans un précédent travail ont été précisées. Le titanate 4 $Na_2O.5TiO_2$ est de symétrie triclinique avec les paramètres $a = 9{,}44$ Å, $b = 11{,}69$ Å, $c = 8{,}55$ Å et $\alpha = 119°{,}23$, $\beta = 124°{,}50$, $\gamma = 87°{,}76$. La seconde phase de formule $x Na_2O.yTiO_2$, avec x/y voisin de 3/4, est orthorhombique avec un groupe d'espace P *bcn*; les paramètres sont $a = 18{,}75$ Å, $b = 6{,}53$ Å et $c = 9{,}85$ Å.

Dans une Note précédente [1], l'établissement des équilibres entre phases condensées du binaire oxyde de sodium-dioxyde de titane a permis de confirmer l'existence du composé 4 $Na_2O.5TiO_2$ signalé par d'autres auteurs [[2], [3]]. Ce composé montre une fusion congruente à 1030°C, température en accord avec un travail antérieur [2]. Le refroidissement lent du liquide de composition stœchiométrique, suivi d'un recuit vers 1000°C a permis d'isoler des monocristaux. L'étude radiocristallographique à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger a révélé une symétrie triclinique avec les paramètres

$$a = 9{,}44 \text{ Å},\quad b = 11{,}69 \text{ Å},\quad c = 8{,}55 \text{ Å},$$
$$\alpha = 119°{,}23,\quad \beta = 124°{,}50,\quad \gamma = 87°{,}76.$$

Les distances réticulaires observées et calculées sont comparées avec les résultats fournis par Batygin [4] dans le tableau I.

Par ailleurs, l'étude [5] du ternaire Na_2O-TiO_2-H_2O à 300°C sous pression de vapeur d'eau, avait permis d'isoler un phase nouvelle de composition $x Na_2O.yTiO_2$ avec $0{,}66 < x/y < 1$. Des cristaux ont pu être séparés à partir de « restes » lavés à l'alcool éthylique afin d'éliminer les eaux-mères; le rapport x/y prend alors une valeur voisine de 0,75. Le solide, sensible au dioxyde de carbone et à la vapeur d'eau, se présente sous la forme d'aiguilles. L'examen radiocristallographique (cristal tournant, Weissenberg et précession), sur monocristal protégé dans un capillaire de Lindemann contenant de l'huile de vaseline, conduit à une symétrie orthorhombique de paramètres :

$$a = 18{,}75 \text{ Å},\quad b = 6{,}53 \text{ Å}\quad \text{et}\quad c = 9{,}85 \text{ Å}.$$

TABLEAU I

Diagramme Debye-Scherrer du composé $4\,Na_2O.5\,TiO_2$

$$d\,(\text{Å}) = f\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Batygin (4) d (Å)	Batygin (4) $\frac{I}{I_0}$	observées d (Å)	observées $\frac{I}{I_0}$	d (Å) calculées	hkl
9,9	20	9,65	m	9,64	010
–	–	7,37	f	7,32	100
7,3	70	7,30	m	7,30	$10\bar{1}$
7,1	65	7,05	F	7,07	$\bar{1}10$
–	–	5,03	ttf	4,98	$\bar{1}11$
4,83	8	4,81	f	4,82	$\bar{1}20$, 020
4,15	10	4,16	f	4,16	$11\bar{2}$
4,02	20	4,04	m	4,03	$\bar{1}2\bar{1}$
3,95	15	3,95	m	3,95	$21\bar{2}$
–	–	3,53	f	3,52	$0\bar{2}2$, 120
3,42	8	3,42	f	3,42	$1\bar{3}1$, $22\bar{1}$
–	–	3,30	f	3,31	$\bar{2}21$
–	–	3,07	f	3,06	$23\bar{2}$
3,05	10	3,05	f	3,05	$31\bar{2}$, $2\bar{1}\bar{2}$
–	–	3,02	f	3,02	$30\bar{2}$
2,86	15	2,87	f	2,87	$04\bar{1}$
–	–	2,84	tf	2,84	$22\bar{3}$
–	–	2,74	ttf	2,74	$21\bar{3}$
–	–	2,70	f	2,72	$2\bar{1}1$
–	–	–	–	2,69	$23\bar{1}$
2,64	30	2,64	F	2,64	130, $1\bar{3}2$
2,62	35	2,62	m	2,61	$32\bar{3}$, $2\bar{3}\bar{1}$
–	–	2,60	F	2,60	$14\bar{1}$, $\bar{1}31$, $31\bar{3}$
2,52	10	2,51	m	2,52	$1\bar{1}2$
2,30	60	2,30	TF	2,30	$02\bar{3}$, $41\bar{2}$
2,22	100	2,22	TF	2,22	$4\bar{1}\bar{1}$
–	–	2,20	TF	2,20	310
–	–	1,96	f	1,96	$\bar{1}13$, $1\bar{3}3$, $\bar{2}\bar{1}4$
1,93	8	1,92	f	1,92	050, $4\bar{1}0$, $\bar{4}\bar{3}2$
–	–	1,84	tf	1,84	$1\bar{5}3$, 400, $\bar{3}50$, $35\bar{4}$
–	–	1,76	ttf	1,75	$04\bar{4}$
–	–	1,665	f	1,66	$\bar{3}33$, $\bar{3}4\bar{2}$, $\bar{4}\bar{3}1$, $\bar{4}42$
1,63	15	1,63	m	1,63	$2\bar{4}3$, 103, $4\bar{2}1$,
–	–	–	–	–	$1\bar{4}\bar{2}$, $4\bar{3}\bar{3}$, $\bar{1}04$
1,62	15	1,62	m	1,62	212, $4\bar{5}0$, $2\bar{3}3$, 231
1,58	20	1,57	mf	1,57	$\bar{2}2\bar{3}$, $01\bar{4}$
1,56	20	1,56	mf	1,56	$3\bar{1}2$
1,55	15	1,55	m	1,55	420, $\bar{3}\bar{5}1$

Les conditions de réflexion possibles sont :

$h\,k\,l$	Pas de conditions	$h\,0\,l$	$l = 2\,n$
$h\,0\,0$	$h = 2\,n$	$0\,0\,l$	$l = 2\,n$
$0\,k\,l$	$k = 2\,n$	$h\,k\,0$	$h + k = 2\,n$
$0\,k\,0$	$k = 2\,n$		

TABLEAU II

Diagramme Debye-Scherrer de la phase $x\,Na_2O.y\,TiO_2$ *avec* $\frac{x}{y} \simeq \frac{3}{4}$

$$d\,(\text{Å}) = f\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

d (Å) observées	$\frac{I}{I_0}$	d (Å) calculées	hkl
9,38	m	9,37	200
6,15	m	6,16	110
4,91	f	4,92	002
4,74	tf	4,76	102
4,68	f	4,68	400
4,08	m	4,09	311
3,52	f	3,53	411
3,31	tf	3,32	312
3,15	tf	3,13	600
2,96	f	2,96	502
2,93	tf	2,94	221
2,79	f	2,79	213
2,765	f	2,77	321
2,705	tf	2,72	022
2,695	tf	2,69	122 ou 611
2,62	TF	2,62	602
2,57	tf	2,57	421
2,49	tf	2,49	322
2,45	F	2,46	004 ou 612 ou 710
–	–	2,44	104
2,34	m	2,34	800 ou 422 ou 702
2,30	tf	2,30	023 ou 513
2,29	tf	2,29	123 ou 304
2,28	tf	2,28	114
2,24	m	2,24	223 ou 214 ou 620
2,16	m	2,16	323 ou 314 ou 130
2,10	m	2,11	131
2,07	m	2,07	423
1,90	tf	1,90	722 ou 820
1,86	f	1,87	115 ou 324 ou 530
–	–	1,85	215 ou 623 ou 614
1,72	tf	1,73	524
1,635	ttf	1,64	006
1,63	tf	1,63	040 ou 106 ou 533
1,62	ttf	1,62	134 ou 325
1,59	f	1,59	732 ou 10.2.1
1,58	m	1,58	116 ou 241 ou 306
1,56	f	1,56	633 ou 331
1,53	m	1,53	242 ou 441 ou 525
1,495	m	1,49	534 ou 733 ou 930
1,48	ttf	1,48	931 ou 10.0.4
1,46	ttf	1,46	026 ou 043 ou 126
1,45	ttf	1,45	10.2.3, 606 ou 135

Ceci conduit au groupe d'espace P *bcn*.

Les distances réticulaires de cette nouvelle espèce sont rassemblées dans le tableau II.

L'étude structurale de ces deux titanates est en cours.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) R. Bouaziz et M. Mayer, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1874.

(2) D. P. Budnikov et S. G. Tresvyatski, *Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. R. S. R.*, n° 5, 1954, p. 371.

(3) P. Niggli, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 98, 1916, p. 241.

(4) V. G. Batygin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 12, (6), 1967, p. 762.

(5) R. Bouaziz et M. Mayer, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1773.

E. R. n° 9, C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale
de la Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e

et *Laboratoire de Chimie minérale,*
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
Université de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE MINÉRALE. — *Confirmation de la stœchiométrie du composé* $20\ SO_3$, $8\ N_2O_5$, $7\ H_2O$. Note (*) de MM. **Pierre Vitse** et **Antoine Potier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide-solide des deux binaires :

(1) $20\ SO_3$, $8\ N_2O_5$, $7\ H_2O$ (Z), $3\ SO_3$, N_2O_5, H_2O (Y),

(2) $20\ SO_3$, $8\ N_2O_5$, $7\ H_2O$ (Z), $4\ SO_3$, N_2O_5, H_2O (X),

permet de confirmer la validité de la stœchiométrie du constituant commun qui fond à 119,8 ± 0,5°C.

Dans le domaine avoisinant le composé cristallisé $3\ SO_3$, N_2O_5, H_2O (Y) ou $3\ SO_3$, $2\ HNO_3$, c'est-à-dire $(NO_2^+)_2\ (HS_2O_7^-)\ (HSO_4^-)$, plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont cru mettre en évidence le composé cristallisé $5\ SO_3$, $2\ N_2O_5$, $2\ H_2O$ qui, comme le précédent, serait sur la coupe HNO_3-SO_3 du ternaire le plus général.

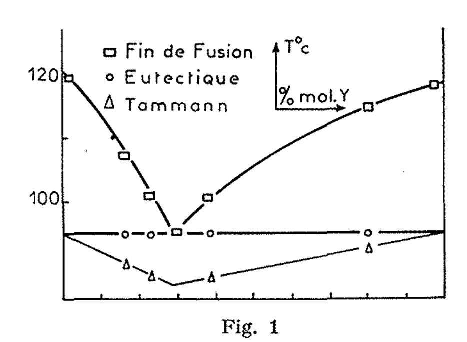


Fig. 1

Heertjes et Revallier (5) par contre, ont montré que ce composé cristallisait hors de cette coupe, dans le domaine riche en anhydride nitrique. La méthode des « ensembles-restes » a conduit l'un d'entre nous (6) à la stœchiométrie un peu surprenante $20\ SO_3$, $8\ N_2O_5$, $7\ H_2O$ (Z).

Dans les buts simultanés de vérifier cette formule et de compléter le diagramme polythermique du ternaire général, les coupes entre $20\ SO_3$, $8\ N_2O_5$, $7\ H_2O$ (Z) d'une part, $3\ SO_3$, N_2O_5, H_2O (Y) et $4\ SO_3$, N_2O_5, H_2O (X) d'autre part, ont été étudiées par analyse thermique à l'échauffement.

Le point le plus délicat est la préparation des trois composés par ajustements successifs et vérification par le dosage très précis déjà utilisé par

l'un d'entre nous ([6]), qui a montré que la composition des mélanges est connue avec la précision suivante : N_2O_5, ± 0,2 %; SO_3, ± 0,3 %; H_2O, ± 0,5 % mole.

Binaire 20 SO_3, 8 N_2O_5, 7 H_2O-3 SO_3, N_2O_5, H_2O (*ou* Z-Y). — La figure 1 donne les résultats des analyses thermiques.

On a un diagramme typique d'eutexie simple entre deux composés à fusion congruente. Six points de fusion permettent de tracer les liquidus. La température eutectique fluctue relativement peu (± 0,2°C) et l'échantillon qui a donné l'effet thermique maximal correspond à 68 % mole de Z dans le binaire Z-Y.

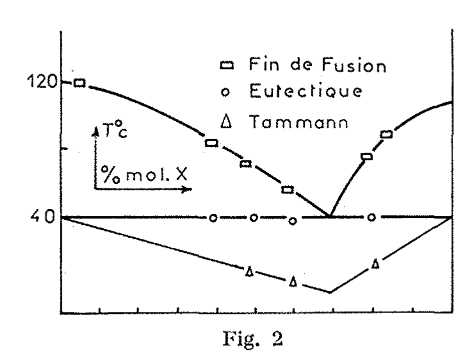


Fig. 2

Les points caractéristiques sont les suivants :

$$f_Z = 119,8 \pm 0,5°C; \qquad f_Y = 114,8 \pm 0,5°C;$$
$$\text{eutexie : } Z_{(c)} + Y_{(c)} \rightarrow \text{liq. eutec. } E_1;$$
$$x_{E_1} = 71,9 \pm 0,4 \text{ \% mole Z}; \qquad f_{E_1} = 94,1 \pm 0,2°C.$$

Les traitements thermiques ont montré que le domaine de température où la vitesse de cristallisation est maximale, est compris entre 30 et 50°C. Les cristallisations sont totales en 48 h.

Binaire 20 SO_3, 8 N_2O_5, 7 H_2O-4 SO_3, N_2O_5, H_2O (*ou* Z-X). — La figure 2 reproduit les résultats expérimentaux.

Il y a encore eutexie simple entre deux composés à fusion congruente. Huit fins de fusion permettent de tracer les liquidus. La cristallisation eutectique n'a été obtenue que pour trois échantillons. La température eutectique fluctue peu. Le tracé du liquidus permet, mieux que le diagramme des effets thermiques, de situer la composition eutectique.

Les points caractéristiques sont les suivants :

$$f_X = 106,2 \pm 0,5°C;$$
$$\text{eutexie : } Z_{(c)} + X_{(c)} \rightarrow \text{liq. eutec. } E_2;$$
$$x_{E_2} = 33,4 \pm 0,8 \text{ \% mole Z}; \qquad f_{E_2} = 38,6 \pm 0,5°C.$$

Le domaine de vitesse maximale de cristallisation est compris entre + 5 et + 30°C, mais cette dernière est toujours très lente et incomplète, même au bout de plusieurs semaines, comme cela a déjà été indiqué [6].

En conclusion, l'invariance des eutectiques entre Z et Y et entre Z et X confirme la validité de la formule dualistique proposée pour Z. La congruence de la fusion de ce composé est démontrée et l'on confirme celles de X et Y. Le report sur l'isotherme à 50°C du ternaire SO_3-N_2O_5-H_2O des compositions des liquides en équilibre permet de montrer la présence d'un domaine liquide à cette température entre Z et X et probablement aussi entre le disulfate et le trisulfate de nitryle. Il est donc encore prématuré de tracer, même en joignant ces nouveaux résultats aux déterminations antérieures d'isothermes, le diagramme ternaire polythermique entre SO_3-N_2O_5 et H_2O.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) J. Cathala et M. Dode, *Mém. Poudres*, 32, 1950, p. 67.
(2) M. Dode, *Comptes rendus*, 217, 1953, p. 153.
(3) R. Pascard, *Thèse*, Nancy, 1956.
(4) E. V. Kuznetsov, L. I. Kuznetsov et A. Fetisov, *J. App. Chem. U. R. S. S.*, 25, 1952, p. 1365.
(5) P. M. Heertjes et L. J. Revallier, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 944.
(6) P. Vitse, *Thèse*, Montpellier, 1969; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1266.

Laboratoire des Acides minéraux,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE MINÉRALE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Sur la préparation à haute température et l'étude préliminaire par diffraction X de monocristaux de phases riches en alumine des systèmes* Al_2O_3-MgO *et* Al_2O_3-NiO. Note (*) de MM. **Alain Lefebvre, Jean-Claude Gilles** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Récemment D. Michel et M. Huber (1) ont étudié l'ordonnancement des défauts dans un oxynitrure d'aluminium δ (9 Al_2O_3-Al N). Il nous a semblé intéressant d'essayer de préciser les caractères de ces phénomènes d'ordre imparfait par l'étude d'autres phases riches en alumine des systèmes Al_2O_3-Ni O et Al_2O_3-Mg O qui présentent de grandes analogies avec le système Al_2O_3-AlN [(2), (3)].

Ces phases sont obtenues par recuit à très haute température de spinelles non stœchiométriques. Nous les préparons par la méthode de zone flottante au four à image décrite par A. Revcolevschi et R. Collongues (4). Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux et des conditions de refroidissement convenables.

Système alumine-oxyde de nickel. — Dans le système Al_2O_3-Ni Al_2O_4, le domaine d'homogénéité de la phase spinelle s'étend jusqu'à la composition molaire 84 Al_2O_3-16 Ni O lorsque la température est supérieure à 1800°C. La décomposition de spinelles de teneur en alumine supérieure à 75 % permet de préparer différentes phases métastables telles que $NiAl_6O_{10}$ et $Ni_2Al_{18}O_{29}$ dont les diagrammes de poudre s'apparentent à ceux de la phase δ_{Mg} (93 Al_2O_3-7 Mg O) et des oxynitrures d'aluminium δ (3).

La fusion de zone des échantillons de composition 3 Al_2O_3-Ni O conduit à des cristaux de la phase $NiAl_6O_{10}$.

L'examen des spectres de Weissenberg et de cristal oscillant indique une symétrie pseudo-cubique : les nœuds du réseau du spinelle sont occupés par des taches présentant une structure fine due à un mâclage complexe. Il existe de plus sur toutes les rangées réciproques $\langle 113 \rangle^*$ de nombreuses taches supplémentaires correspondant à une périodicité 1/6 $\langle 113 \rangle^*$ et on remarque que les taches situées au voisinage des taches fondamentales du spinelle sont systématiquement plus intenses que les autres taches supplémentaires.

Ces observations sont compatibles avec l'existence de deux phases :

— une phase de symétrie maximale monoclinique dérivant de la phase spinelle par apparition d'une surpériode affectant les plans réticulaires $\{113\}$ et par déformation de la maille du spinelle;

— une phase de structure spinelle modulée dont la pseudo-période est très voisine de la surpériode de la phase ordonnée.

Certains de ces résultats ont été confirmés par l'observation au microscope électronique.

Signalons enfin que les échantillons correspondant à des teneurs en alumine comprises entre 75 et 82 % ont été étudiés par les mêmes méthodes : ils sont composés de domaines syntactiques des phases $NiAl_6O_{10}$ et $Ni_2Al_{18}O_{29}$; cette dernière phase n'a pu être préparée pure.

SYSTÈME ALUMINE-MAGNÉSIE. — L'étude de la partie riche en alumine de ce système permet de trouver une phase (δ_1) possédant le même type de modulation que l'oxynitrure d'aluminium.

Nos cristaux sont préparés par fusion de zone suivie d'une trempe à l'eau d'échantillons de composition molaire $93\,Al_2O_3$-$7\,MgO$: ce sont des éclats prélevés dans la région cristallisée la dernière, immédiatement avant la trempe. Ils sont composés de trois phases cristallographiquement cohérentes :

— une phase de type spinelle;

— une phase de structure quadratique pseudo-cubique modulée : δ_1;

— une phase de symétrie orthorhombique : δ_2.

Les paramètres des deux dernières phases ainsi que la pseudo-période de la troisième varient quand on change les conditions de préparation. Nous donnons ci-dessous les résultats relatifs à un échantillon riche en spinelle :

— phase spinelle :

$$a_0 = 7{,}94_5\ \text{Å};$$

— phase δ_1 à structure spinelle modulée :

$$a = 7{,}94_0\ \text{Å} = b, \qquad c = 7{,}80_0\ \text{Å};$$

— phase δ_2 :

$$a = a_0 = 7{,}94_5\ \text{Å}, \qquad b = 2\,a_0 = 15{,}89\ \text{Å}, \qquad c = 11{,}73\ \text{Å}.$$

Le vecteur réciproque correspondant à chaque paire de satellites s'écrit

$$\vec{V} = \vec{N}_{hkl} \pm p\,\delta\vec{c}*,$$

p est l'ordre du satellite; c^* est la distance réciproque correspondant au paramètre c de la maille pseudo-cubique.

On trouve pour valeur de δ, 0,304, ce qui correspond à une pseudo-période directe voisine de $(10/3)\,c$ affectant les plans réticulaires (001).

Cette structure modulée δ_1 constitue une étape intermédiaire dans l'ordonnancement qui permet de passer de la phase spinelle à la phase ordonnée δ_2.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) D. Michel et M. Huber, *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 7, 1970, p. 145.
(2) A. M. Lejus et R. Collongues, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2780.
(3) F. Colin, *Thèse*, Paris, 1968; *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 5, 1968, p. 267.
(4) A. Revcolevschi et R. Collongues, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1767.

Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocyclisation des ω-cétols en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Louis Cottier** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Henri Normant.

Les ω-cétols forment des ions oxonium stables en milieu sulfurique concentré. Une oxydation de type Baeyer-Villiger est observée en présence d'eau oxygénée. Une stabilité particulière des hétérocycles oxygénés comportant onze chaînons est signalée.

L'équilibre tautomère des ω-aldols 1 (R = H) précédemment décrits ([1]) conduit à des taux d'oxacyclanols-2 **2** variant de 15 à 40 % selon la longueur de la chaîne (schéma 1). Le même équilibre a été étudié sur les ω-cétols **1** ($R = CH_3$) préparés par réaction du bromure de méthylmagnésium sur les ω-hydroxynitriles correspondants.

$R-C(=O)-(CH_2)_n-OH$ **1** R = H, CH_3

H_2O_2, H^+ ⇄ $R-C(=O)-O-(CH_2)_n-OH$ **4**

H_2O, $H^{\oplus}$ ⇅ $R-C(=O)-OH$ **5** + $HO-(CH_2)_n-OH$ **6**

⇄ HO, R, $(CH_2)_n$, O (cycle) **2** (R=H)

⇅ $H^{\oplus}$

R, $(CH_2)_n$, $O^{\oplus}$ (cycle) **3** ($R=CH_3$)

En solution, l'analyse infrarouge et RMN des ω-cétols **1** ($R = CH_3$), indique une structure linéaire pour ces composés (tableau I). Par contre, en milieu sulfurique à 100 %, les variations de déplacements chimiques observées en RMN indiquent la formation d'ions oxonium de type **3**. Le pourcentage de forme cyclique **3** est obtenu à partir de l'intégrale correspondant aux protons en α de l'hétéroatome d'oxygène. L'attribution des différents multiplets des protons de **3** est faite par analogie avec les données des spectres de cétols décrits tout récemment par Pittmann ([2]), Deno ([3]) et Buschik ([4]).

La structure cyclique de l'ion oxonium **3** est confirmée par le spectre RMN du méthyl-2 dihydro-5.6 γ-pyranne en milieu sulfurique à 100 %.

TABLEAU I

(a).	RMN δ (10⁻⁶) H₁ (s)	H₃ [t (J = 7 Hz)]	H_{n-2} (m)	H_n [t (J = 6 Hz)]	OH (s)	% 3 5 mn	% 3 360 mn
En solution :							
n = 6	2,10	2,40	1,35	3,50	3,40	–	–
n = 7	2,05	2,40	1,30	3,50	3,30	–	–
n = 8	2,10	2,35	1,30	3,40	3,30	–	–
n = 9	2,00	2,30	1,30	3,45	3,05	–	–
n = 10	2,05	2,35	1,30	3,50	2,12	–	–
n = 12	1,70	2,00	1,25	3,50	2,12	–	–
En milieu sulfurique concentré : 1 H₃C–C(=O⊕)–ring: 3 $(CH_2)_{n-2}$ n							
n = 3 (2)	3,48	4,28	3,03	6,13	–	(*)	–
n = 4 (4)	2,82	3,34	2,00	5,20	–	50	–
n = 5 (3)	2,88	3,27	1,22–2,20	4,70		(**)	–
n = 6 (***)	2,80	3,35	2,05	5,22	–	90	86
n = 6 (****)	3,10	3,40	1,1–2,5	4,60	–	95	90
n = 7	3,00	3,25	0,8–2,3	4,50	–	67	63
n = 8	2,95	3,20	0,8–2,4	4,50	–	57	33
n = 9	2,90	3,20	0,6–2,3	4,45	–	81	55
n = 10	3,10	3,35	0,8–2,5	4,60	–	62	20
n = 12	3,15	3,40	1–2,5	4,65	–	28	0

(a) $\overset{1}{CH_3}$—C(=O)—$\overset{3}{CH_2}$—$(CH_2)_{n-2}$—$\overset{n}{CH_2}$—O—H

(*) A partir de la cyclopropylméthylcétone. (**) A partir du méthyl-1 cyclopentène.

(***) A partir du méthyl-2 dihydro-5.6 γ-pyranne. (****) Donné par rapport au TMS à partir de ce cétol ($n \geq 6$).

TABLEAU II

Traitement acide de **1** (R = CH_3); n = 6		$\frac{[1]}{[H_2O_2]}$	% **3**	% **4**	% **5** + **6**
H_2SO_4	(100 %)	–	95	–	–
$H_2SO_4 + H_2O_2$	(96 %)	2	56	44	–
$H_2SO_4 + H_2O_2$	(96 %)	1/8	–	50	50
$H_2SO_4 + H_2O_2$	(100 %)	2	19	81	–

La stabilité de l'ion formé est plus grande que celle de l'ion résultant du cétol **1** correspondant. La forme protonée cyclique **3** est en effet conservée durant plus d'une semaine à température ordinaire. Par contre, les cétols **1**

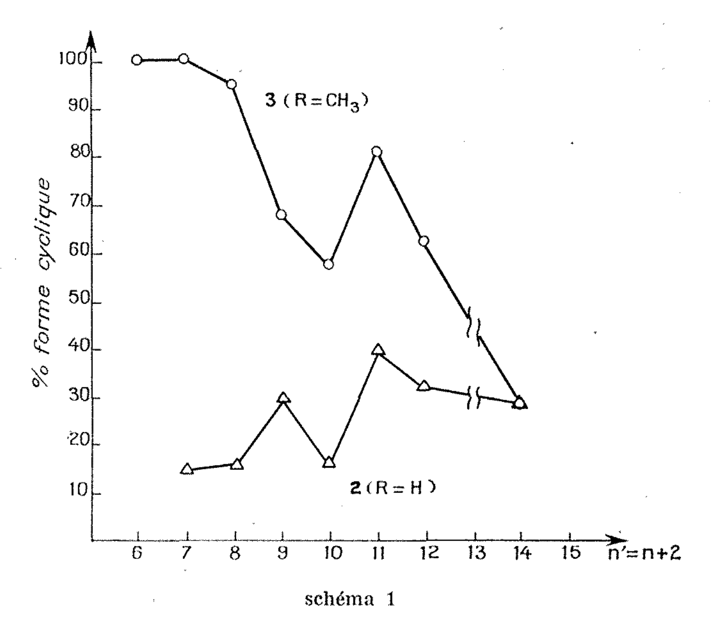


schéma 1

n' : nombre de chaînons du cycle $= n + 2$.

subissent une rapide dégradation précédemment observée par Buschik pour **1** ($n = 4$). Les esters **4** et les produits d'hydrolyse **5** et **6** obtenus pour **1** ($n = 6$) résultent d'une oxydation selon Baeyer-Villiger qui devient totale en présence d'eau oxygénée (tableau II).

Comme pour la tautomérie des aldols [1], le schéma 1 indique que le pourcentage d'ion oxonium **3** diminue de $n' = 7$ à $n' = 10$ et de $n' = 11$ à $n' = 14$. Par contre, le pourcentage de **3** augmente pour $n' = 10$ et $n' = 11$. Du rapprochement des courbes obtenues pour les pourcentages des oxacy-

clanols-2 **2** (R = H) en solution et des ions oxonium **3** (R = CH_3) en milieu acide, il se dégage une certaine analogie indiquant une stabilité particulière des hétérocycles oxygénés comportant onze chaînons. Cependant, la grande facilité de polymérisation des aldols **1** (R = H) en milieu sulfurique ne permet pas de confirmer cette observation dans une étude comparative.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) J. Colonge, L. Cottier et G. Descotes, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1155.
(2) C. U. Pittmann Jr et S. P. Mc Manus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 591.
(3) N. C. Deno, W. E. Billups, D. E. Kramer et R. R. Lastomirsty, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3080.
(4) R. D. Bushick, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 579.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique II,
E. S. C. I. L.,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'allyl-lithium sur des sels d'ammonium quaternaires dérivant du bromure de cinnamyle.* Note (*) de M. **Gilles Courtois** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Sous l'influence de l'allyl-lithium les sels d'ammonium quaternaires de type cinnamylique se transforment en produits de transposition 1-2 et 1-4 mais conduisent également à des cyclopropanes, vraisemblablement par une réaction d'addition de l'organométallique sur la double liaison, suivie d'une réaction d'élimination 1-3.

Le traitement des sels d'ammonium quaternaires de type allylique par le phényl-lithium au sein de l'éther-oxyde d'éthyle ou par l'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide [(1), (2), (3)] permet d'obtenir un mélange formé d'une amine tertiaire et d'une énamine correspondant respectivement à des transpositions 1-2 et 1-4 (transposition de Stevens) :

$$R—CH=CH—CH_2—\overset{\oplus}{N}R'_3 \xrightarrow{B^\ominus} R—\overset{\delta-}{C}H\text{=-}CH\text{=-}\overset{\delta-}{C}H—\overset{\oplus}{N}R'_3$$
$$\rightarrow R—CH=CH—CH(R')—NR'_2 + R—CH(R')—CH=CH—NR'_2$$

Par hydrolyse l'énamine se transforme facilement en aldéhyde

$$R—CH(R')—CH_2—CHO.$$

Nous nous sommes proposés d'étudier le comportement de sels d'ammonium quaternaires du type $C_6H_5—CH=CH—CH_2—\overset{\oplus}{N}R'_3$, $X^\ominus$ sous l'influence d'organométalliques dérivant du bromure d'allyle.

1. Comportement de $C_6H_5—CH=CH—CH_2—\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3$, $I^\ominus$ sous l'influence de l'allyl-lithium. — Le chauffage à reflux pendant 15 h de ce composé avec l'allyl-lithium préparé selon (4) au sein du tétrahydrofuranne, nous a permis d'obtenir les trois composés A, B, C :

		Rdt %
A.	$C_6H_5—CH=CH—CH(C_2H_5)—N(C_2H_5)_2$	21
B.	$C_6H_5—CH(C_2H_5)—CH_2—CHO$	10
C.	$C_6H_5—CH—CH—CH_2—CH=CH_2$ (cyclopropane : CH et CH liés par CH_2)	35

Les composés A et B proviennent respectivement de transposition 1-2 et 1-4 sous l'influence de l'allyl-lithium. Le composé C a été identifié à l'allyl-1 phényl-2 cyclopropane (structure *trans*); l'obtention assez

surprenante d'un cyclopropane peut s'interpréter par l'addition de l'allyl-lithium sur la double liaison, suivie d'une réaction d'élimination 1-3 :

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3, I^{\ominus} + CH_2=CH-CH_2-Li \longrightarrow C_6H_5-\overset{\ominus}{C}H-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3, I^{\ominus}\ (Li^{\oplus})$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH-CH(CH_2)-CH_2-CH=CH_2 + LiI + N(C_2H_5)_3$$

Cette nouvelle réaction est à rapprocher de l'obtention d'une petite quantité de cyclopropane lors de l'action du phényl-lithium sur les halogénures de crotyle [(5), (6)] :

$$CH_3-CH=CH-CH_2-X + C_6H_5-Li$$

$$\xrightarrow{\text{Rdt } 50\,\%} CH_3-CH(C_6H_5)-CH=CH_2\ (20\,\%);\ CH_3-CH=CH-CH_2-C_6H_5\ (70\,\%);$$

$$CH_3-CH-CH-C_6H_5\ (10\,\%)\ \text{(cycle fermé par } CH_2)$$

Elle est également à rapprocher de l'obtention de cyclopropanes lors de la réduction par $Li\,Al\,H_4$ d'acides et d'esters de type cinnamylique [(11), (12)].

L'utilisation d'une quantité équimoléculaire de propyl-lithium et de N, N, N', N'-tétraméthylènediamine (TMEDA) (7) ayant récemment permis de favoriser l'intervention de la transposition de Wittig dans le cas d'éther-oxydes allyliques (8), nous avons étudié l'action d'un mélange équimoléculaire d'allyl-lithium et de TMEDA sur l'iodure de triéthyl-cinnamyl-ammonium; dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment nous avons obtenu le mélange des composés A, B, C avec des rendements de :

(A) 29 %; (B) 14 %; (C) 35 %.

Il semble donc que la présence de TMEDA influe favorablement sur le rendement de la transposition de Stevens, mais elle ne paraît pas influencer la formation du cyclopropane.

Enfin signalons que l'allyl-lithium préparé selon Seyferth (9) a un comportement comparable à celui de l'allyl-lithium préparé par la méthode de Eisch (4).

2. Comportement de différents sels d'ammonium quaternaires de type cinnamylique sous l'influence d'allyl-lithium. — Cette étude nous a permis d'observer qu'il se forme toujours les trois composés A,

B, C; l'obtention de C semble favorisée par l'emploi des iodures au lieu des bromures :

Sels d'ammonium quaternaires	Rdt A (%)		Rdt B (%)		Rdt C (%)
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3, I^{\ominus}$	29	R, R′, R″ = C_2H_5	14	R = C_2H_5	35
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3, Br^{\ominus}$....	28	R, R′, R″ = C_2H_5	14	R = C_2H_5	28
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3, I^{\ominus}$......	38	R′ R′, R″ = CH_3	7	R = CH_3	21
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3, Br^{\ominus}$.....	36	R, R′, R″ = CH_3	7	R = CH_3	15
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2CH_3, I^{\ominus}$.	40	R = C_2H_5; R′ = C_2H_5; R″ = CH_3	17	R = C_2H_5	18
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2C_2H_5, I^{\ominus}$.	40	R = C_2H_5; R′ = CH_3; R″ = CH_3	18	R = C_2H_5	17

$C_6H_5-CH=CH-CH(R)-N(R')R''$ (A)

$C_6H_5-CH(R)-CH_2-CHO$ (B)

$C_6H_5-CH-CH-CH_2-CH=CH_2$ (cyclopropane : les deux CH reliés par CH_2) (C)

3. Comportement de $C_6H_5-CH=CH-CH_2-\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3$, $I^{\ominus}$ sous l'influence de divers organométalliques. — *a. Bromure d'allyl-zinc.* — Le bromure d'allyl-zinc [préparé au sein du THF selon [10]] additionné d'une quantité équimoléculaire de TMEDA, nous a conduits après un chauffage à reflux de 23 h, uniquement à l'amine A (Rdt 9 %).

b. Bromure d'allyl-magnésium. — Même après un chauffage de 46 h à reflux du mélange éther-TMEDA, il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation de A, B ou C.

c. Phényl-lithium. — L'action de C_6H_5-Li au sein du mélange éther-TMEDA conduit après un chauffage de 20 h à 45°C aux composés A (Rdt 40 %) et B (Rdt 28 %) à l'*exclusion* du cyclopropane D.

d. Butyl-lithium. — L'action de C_4H_9-Li au sein du mélange pentane-TMEDA conduit après un chauffage de 25 h à 35°C à des traces d'amine A, à l'aldéhyde B (Rdt 7 %) ainsi qu'au cyclopropane E (structure *trans*) (Rdt 12 %).

$C_6H_5-CH-CH-C_6H_5$ (cyclopropane, CH_2) (D)

$C_4H_9-CH-CH-C_6H_5$ (cyclopropane, CH_2) (E)

Conclusion. — Cette étude nous a permis de mettre en évidence, à côté de la transposition de Stevens, la formation d'un cyclopropane lors du

traitement d'un sel d'ammonium quaternaire de type cinnamylique par un organométallique tel que l'allyl-lithium. Parmi divers autres organométalliques, seul le butyl-lithium semble donner lieu également à la formation de cyclopropane mais avec un rendement faible.

Nous étudions actuellement le comportement de sels d'ammonium quaternaires allyliques et crotyliques sous l'influence d'organolithiens saturés et α-éthyléniques et les premiers résultats obtenus montrent un comportement analogue à celui observé en série cinnamylique.

Remarque. — La structure des produits de base et des produits de la réaction est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New-York, London, 1965.
(2) E. F. Jenny et J. Druey, *Angew, Chem.*, Ed. Int., 1962, p. 155.
(3) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1289 et 1968, p. 2134.
(4) J. J. Eisch et A. M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2145.
(5) R. M. Magid et J. G. Welch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5211.
(6) S. Wawzonek et B. J. Studnicka, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1316.
(7) G. C. Eberhardt et W. A. Butte, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 2928.
(8) H. Felkin et A. Tambuté, *Tetrahedron Letters*, n° 10, 1969, p. 821.
(9) D. Seyferth et M. A. Weiner, *Org. Syn.*, 41, 1961, p. 30.
(10) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(11) R. T. Uyeda et D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2083.
(12) M. J. Jorgenson et A. Friend, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1815.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets des acides protoniques et des sels sur la réaction des éthers alcoyls tert-butyliques sur les acides organiques.* Note (*)

de MM. **Jacques Guenzet**, **Mahmoud El Khatib** et Mme **Nicole Guenzet**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons montré que les éthers alcoyls tert-butyliques réagissent avec les acides organiques, en opérant soit avec des acides protoniques, soit avec des sels comme catalyseurs. En utilisant l'acide organique comme solvant, il nous a été possible de mettre en évidence l'ordre 1 par rapport à l'éther : $v = k_{1\,exp}$ (éther). La constante expérimentale de vitesse $k_{1\,exp}$ croît avec l'acidité du milieu (H_0). Tous ces faits expérimentaux nous ont permis de proposer un mécanisme.

Les éthers alcoyls tert-butyliques réagissent avec les acides organiques, en présence d'acides protoniques, pour conduire à des esters [1].

Avec un acide organique faible comme solvant, il est nécessaire d'utiliser comme catalyseur des acides protoniques tels que H_2SO_4, $HClO_4$ et CH_3-SO_3H pour que la réaction ait lieu, à 50°C. De cette manière, à partir de $(CH_3)_3C-O-CH_2-C_6H_5$ et de CH_3-CO_2H, $CH_3-CH_2-CO_2H$ et $CH_3-(CH_2)_2-CO_2H$, en présence de H_2SO_4, nous avons obtenu les esters correspondants avec un bon rendement ($CH_3-CO_2-CH_2-C_6H_5$, 95 %; $CH_3-CH_2-CO_2-CH_2-C_6H_5$, 80 %; $CH_3-(CH_2)_2-CO_2-CH_2-C_6H_5$, 85 %). Une étude cinétique nous a montré que l'équation des vitesses est de la forme $v = k_{1\,exp}[(CH_3)_3C-O-CH_2-C_6H_5]$.

Le tableau I donne les variations de $k_{1\,exp}$ en fonction de H_0 (fonction d'acidité de Hammett) [2].

Tableau I

Solvant : CH_3-CO_2H; Catalyseur : H_2SO_4
$[(CH_3)_3C-O-CH_2-C_6H_5] = 0,1\ Ml^{-1}$; $t = 50°C$

H_2SO_4 (Ml^{-1}).....	0,010	0,015	0,021	0,025	0,031	0,045
$10^2.k_{1\,exp}$ (s^{-1}).....	2,50	3,41	4,92	5,61	6,80	8,74
H_0..............	—0,58	—0,76	—0,91	—1,02	—1,11	—1,40

Si la force de l'acide carboxylique est assez grande (cas de CF_3-CO_2H), la réaction ne nécessite pas de catalyseur, et le trifluoroacétate se forme quantitativement.

Par ailleurs, nous avons effectué l'estérification à l'aide de sels comme catalyseurs. Avec les perchlorates tels que $LiClO_4$, $NaClO_4$, $(Bu)_4NClO_4$ et $(Pr)_4NClO_4$, nous avons obtenu d'excellents rendements en esters, à partir de $(CH_3)_3C-O-(CH_2)_3-CH_3$ et de CH_3-CO_2H et

$CH_3-CH_2-CO_2H$ [$CH_3-CO_2-(CH_2)_3-CH_3$, 97 %;
$CH_3-CH_2-CO_2-(CH_2)_3-CH_3$, 92 %].

Par contre, avec des sels tels que les acétates et les propionates, la réaction n'a pas lieu. Lorsque $LiClO_4$ est utilisé comme catalyseur, la réaction est d'ordre 1 en éther : $v = k_{1\,exp}\,[(CH_3)_3\,C{-}O{-}(CH_2)_3{-}CH_3]$. Les tableaux II et III donnent les variations de $k_{1\,exp}$ en fonction de H_0.

Tableau II

Solvant : $CH_3{-}CO_2H$; Catalyseur : $LiClO_4$
$[(CH_3)_3C{-}O{-}(CH_2)_3{-}CH_3] = 0,1\ Ml^{-1}$; $t = 50°C$

$LiClO_4$ (Ml^{-1})	0,060	0,094	0,140	0,188	0,280
$10^2.k_{1\,exp}$ (s^{-1})	2,31	3,02	3,63	4,24	5,36
H_0	—0,43	—0,55	—0,67	—0,77	—0,87

Tableau III

Solvant : $CH_3{-}CH_2{-}CO_2H$; Catalyseur : $LiClO_4$
$[(CH_3)_3C{-}O{-}(CH_2)_3{-}CH_3] = 0,1\ Ml^{-1}$; $t = 50°C$

$LiClO_4$ (Ml^{-1})	0,060	0,090	0,145	0,192	0,293
$10^2.k_{1\,exp}$ (s^{-1})	0,83	1,72	2,11	2,70	3,10
H_0	—0,33	—0,46	—0,57	—0,70	—0,82

Comme nous pouvons le remarquer, l'acidité du mélange réactionnel croît avec l'augmentation de la concentration en catalyseur, tant en ce qui concerne les acides protoniques que les sels.

$$H^{\oplus} + R{-}CO_2H \rightleftharpoons R{-}CO_2H_2^{\oplus}$$

$$(CH_3)_3C{-}\bar{O}{-}R' + R{-}\overset{\oplus}{C}(O{-}H)_2 \underset{}{\overset{\text{Lent}}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3C{-}\overset{\oplus}{\bar{O}}{-}R' \text{ (lié à } R{-}C(O{-}H)_2\text{)}$$

$$(CH_3)_3C{-}\overset{\oplus}{\bar{O}}{-}R' \text{ (lié à } R{-}C(O{-}H)_2\text{)} \rightleftharpoons (CH_3)_3C^{\oplus} + R{-}C(=O){-}O{-}R' + H_2O$$

$$(CH_3)_3C^{\oplus} \rightleftharpoons (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^{\oplus}$$

Avec les sels, tels que $LiClO_4$, il s'agit d'un effet de sel spécifique ([3]), $Li^{\oplus}$ étant solvaté par l'extrémité nucléophile $>C{=}O>$ de l'acide carboxylique, ce qui conduit à une acidité plus forte. Par contre, avec les acétates ou les propionates de lithium ([4]), il se superpose un effet d'anion ($R{-}CO_2^{\ominus}$ est une base forte) qui l'emporte : l'acidité du milieu devient trop faible pour que la réaction puisse intervenir.

Deux schémas réactionnels peuvent expliquer tous les résultats obtenus :

— Hydrolyse acide de l'éther, formation d'un alcool et estérification;

— Protonation de l'acide carboxylique et attaque nucléophile du carbone positif de l'acide carboxylique par l'atome d'oxygène de l'éther.

Nous avons vérifié, dans de nombreux cas, par chromatographie en phase vapeur et par chromatographie sur plaque, que le milieu réactionnel ne contenait pas d'alcool provenant de l'hydrolyse acide de l'éther. Le schéma réactionnel le plus probable est démontré dans la page précédente.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) N. K. Kochetkov, V. A. Derevitskaya et E. M. Klimov, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4769; V. A. Derevitskaya, E. M. Klimov et N. K. Kochetkov, *Ibid.*, 1970, p. 4269.

(2) F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acidobasique*, 1969, Gordon et Breach, Sc. Publ. Inc., New-York; M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 1; R. G. Downing et D. E. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1718.

(3) A. Skrobek et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 80; E. Grunwald et A. F. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5647; A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 172; R. Corriu et J. Guenzet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 45; R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6083.

(4) R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1099 et 1107; J. Guenzet, *Thèse*, Poitiers, juin 1969.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran-Es-Senia,
République Algérienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétols. Réactions de cyclisation. Déshydratation de l'octène-6 ol-8 one-2 cis.* Note (*) de MM. **François Collonges** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Henri Normant.

La déshydratation en milieu acide de l'octène-6 ol-8 one-2 *cis* conduit principalement au méthyl-2 vinyl-6 dihydro-5.6 γ-pyranne dont le chauffage permet d'obtenir quantitativement l'acétyl-4 cyclohexène.

Une Note précédente [1] signalait la transformation d'ε-cétols primaires insaturés de configuration *cis* **1** ($n = 2$) en cétones vinylcyclopropaniques *cis* **2** par carbocyclodéshydratation en milieu acide. Des essais analogues ont été tentés sur un η-cétol, à savoir l'octène-6 ol-8 one-2 **1** ($n = 3$).

O, $(CH_2)_n$, OH, n=2, $H^{\oplus}$, 1, $H^{\oplus}$, n=3, O, +, O, 2, O, 3, 4, Δ, Δ, O, 5, 6, O

Le cétol **1** ($n = 3$) a été préparé par condensation du méthyl-2 γ-bromopropyl-2 dioxolane-1.3 [(2), (3)] sur le dérivé sodé du propargyloxy-2 tétrahydropyranne (4) selon le procédé de J. M. Conia (5), puis hydrolyse en milieu acide et semi-hydrogénation catalytique du cétol acétylénique intermédiaire avec un rendement global de 40 %.

O, O, Br, +, O, O, $\ominus$, $\oplus$ Na, −BrNa, O, O, O, O, $H^{\oplus}$, O, OH, H_2/Pd, 1 (n=3)

Par chauffage en présence d'acide paratoluène sulfonique, le cétol **1** ($n = 3$) de configuration *cis* (J protons éthyléniques = 11 Hz) conduit à un mélange en proportions variables selon l'acidité du milieu, de dihydro-

pyranne **3** et de diénone **4**. En milieu fortement acide ($H_3 PO_4$) la diénone **4** est seule obtenue avec des produits de polymérisation en quantité importante.

La structure du dihydropyranne **3** est déterminée par RMN : $\delta (CH_2) = 1,2\text{-}2,1.10^{-6}$ (4 H, m); $\delta (CH_3) = 1,7.10^{-6}$ (3 H, sext.); $\delta (H_6 + H_3) = 4,0\text{-}4,4.10^{-6}$ (2 H, m); δ (vinyle) $= 4,8\text{-}6,0.10^{-6}$ (3 H, m).

La diénone **4** est caractérisée par une bande carbonyle non conjuguée en infrarouge ($\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$) et par une conjugaison du groupe diéthylénique en ultraviolet ($\lambda_{max} = 225$ nm; $\varepsilon = 12\,500$) qui apparaît en RMN sous forme de cinq protons éthyléniques ($\delta = 4,8\text{-}7,1.10^{-6}$). La double liaison centrale doit être de configuration *trans* du fait de la forte bande d'absorption infrarouge vers 960 cm^{-1}, alors que les bandes vinyle apparaissent vers 910 et 1010 cm^{-1}.

De précédents travaux [6] montrent que la cétone vinyl cyclopropanique **2** obtenue par déshydratation du cétol **1** ($n = 2$) se transforme thermiquement en cycloheptène-4 one **5**. La structure d'éther vinylallylique du dihydropyranne **3** permettait d'envisager également une transposition sigmatropique qui se réalise quantitativement vers 250° en donnant l'acétyl-4 cyclohexène **6**, composé déjà décrit [7].

La déshydratation d'η-cétols de configuration *cis* comporte donc une hétérocyclisation du δ-cétol rétroallylique conduisant au vinyl-dihydropyranne **3**. L'hétérocyclisation directe du cétol **1** ($n = 3$) en dérivé de type oxocine n'est pas observée.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) G. Descotes et F. Collonges, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1735.
(2) H. Jager et R. Keymer, *Arch. Pharm.*, 293, 1960, p. 896.
(3) T. Bacchetti et A. Fiecchi, *Gazz. Chim. Ital.*, 83, 1953, p. 1037.
(4) J. Colonge, R. Falcotet et R. Gaumont, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 211.
(5) J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1449.
(6) G. Descotes, A. Menet et P. Robbe, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2331.
(7) G. Buchi et J. E. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4559 et 92, 1970, p. 3126.

Département de Chimie organique,
Laboratoire
de Chimie organique II,
E. S. C. I. L.,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone à la préparation de dérivés décahydro as-indacéniques et hexahydro as-indacéniques. V. Condensation du bicyclopentène-1 yle avec quelques cétones α-éthyléniques* Note (*) de M. **Georges Le Guillanton**, présentée par M. Henri Normant.

Le bicyclopentène-1 yle se condense avec les cétones α-éthyléniques; le rendement dépend de la substitution de la double liaison. Les cétones décahydro as-indacéniques obtenues se présentent presque exclusivement selon la configuration *cis-cis*. La déshydrogénation par le soufre conduit aux cétones hexahydro as-indacéniques.

Afin de compléter une étude sur les synthèses diéniques effectuées à partir du bicyclopentène-1 yle **1** [(1), (2)] nous avons condensé ce diène avec quelques cétones α-éthyléniques : méthylvinylcétone, phénylvinylcétone, propylidène acétone, benzylidène acétone, oxyde de mésityle et cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

Lorsque la double liaison de la cétone éthylénique est *monosubstituée* la condensation se réalise rapidement (2 h) par simple chauffage des deux réactifs en présence d'hydroquinone (Rdt 80 %). Si la double liaison est disubstituée le rendement est du même ordre mais il faut prolonger le reflux et utiliser un solvant (toluène). Avec l'oxyde de mésityle il a fallu opérer en autoclave (70 h, 180°), le rendement n'est que de 15 %. Enfin si la liaison est tétrasubstituée on ne note aucune réaction.

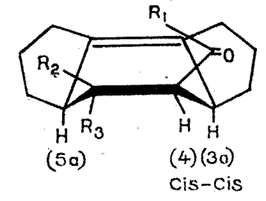
Les cétones décahydro as-indacéniques (3) obtenues **2** présentent un seul pic en CPV et la spectroscopie ultraviolette indique que la double liaison éthylénique se trouve bien en position biexocyclique (4). Les essais d'isomérisation de cette double liaison par l'acide *p*-toluènesulfonique dans le benzène, selon Christol (5), sont négatifs. Nous avons seulement noté que le chauffage de la cétone **2** *a* en présence de ce catalyseur dans le xylène, provoquait une aromatisation partielle du cycle avec formation

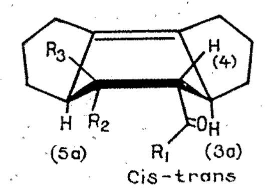
d'acétyl-4 hexahydro as-indacène, mis en évidence par CPV et par ultraviolet. Le taux d'aromatisation atteint 16 % après 100 h de chauffage à reflux.

La spectrographie infrarouge indique une fréquence carbonyle à $1700\ cm^{-1}$ lorsque $R_1 = CH_3$ et à $1\,680\ cm^{-1}$ lorsque $R_1 = \Phi$.

Les dérivés **2** *b* et **2** *e* ne donnent aucuns dérivés caractéristiques de la fonction cétone.

Les spectres RMN ([6]) de nos produits présentent un massif important, mais mal défini entre 3.10^{-6} et $0,9.10^{-6}$, où il est difficile de repérer les signaux dus aux hydrogènes 3 *a*, 4 et 5 *a*. Christol ([4]) ayant montré que dans les dérivés décahydro as-indacéniques obtenus par synthèse diénique, les hydrogènes 3 *a* et 5 *a* étaient en position *cis* l'un par rapport à l'autre, on peut en déduire la configuration spatiale de nos dérivés à partir de la position du signal du radical R_1.





Dans les composés **2** *a* et **2** *e* on note deux signaux pour le méthyle à $2,1.10^{-6}$ et $2,07.10^{-6}$, le second étant à peine visible. Le méthyle de la forme *cis-cis* est nécessairement plus déblindé que celui de la forme *cis-trans* et ceci a été vérifié pour l'acétyl-9 dodécahydrophénanthrène ([7]). Nous en déduisons que la configuration *cis-cis* est presque unique.

Pour les cétones **2** *b* et **2** *d*, on note une forme unique. [3 protons à $7,48.10^{-6}$ et 2 protons à $7,85.10^{-6}$ dans **2** *b*; 5 protons à $7,15.10^{-6}$ (phényle) et trois protons à $1,85.10^{-6}$ (méthyle) dans **2** *d*]. Par analogie avec les résultats précédents nous pensons que l'effet d'anisotropie de la double liaison permet d'attribuer la forme préférentielle *cis-cis*.

Dans la cétone **2** *c*, l'analyse est plus complexe, car la cétone éthylénique de départ est un mélange de formes *cis* et *trans*. Après synthèse diénique nous aboutissons à un mélange de quatre isomères que l'on repère grâce à la position des signaux du méthyle à $2,1.10^{-6}$, $2,07.10^{-6}$, $2,05.10^{-6}$ et $2,02.10^{-6}$ dans les proportions relatives de 35, 28, 19 et 18 %. Par référence aux valeurs trouvées précédemment on peut seulement attribuer la configuration *cis-cis* au premier signal et *cis-trans* au second (par rapport aux hydrogènes **3** *a*, **4** et **5** *a*). On ne peut préciser la stéréochimie du carbone **5**.

La déshydrogénation des cétones décahydro as-indacéniques **2** par le soufre, selon une méthode déjà décrite ([8]), conduit aux cétones hexahydro as-indacéniques correspondantes **3**. Dans le cas du dérivé **2** *e* l'aromatisation se fait avec élimination d'un groupe méthyle.

TABLEAU

N°	R_1	R_2	R_3	É (°C par mm Hg)	F (°C)	d_4^t	n_D^t	24-DNP (°C)	Semi-carbazone (°C)	Spectre ultraviolet λ_{max}^{EtOH}	Spectre ultraviolet ε
2 *a*	CH_3	H	H	$155/_8$	–	$1{,}028^{18}$	$1{,}5205^{18}$	186	239	207	7 500
2 *b*	Φ	H	H	225-$230/_{14}$	–	–	$1{,}5680^{23}$	–	–	208	14 800
2 *c*	CH_3	C_3H_7	H	$162/_8$	–	$0{,}994^{21}$	$1{,}5112^{19}$	134	–	214	4 900
2 *d*	CH_3	Φ	H	–	101	–	–	151	193	211	13 900
2 *e*	CH_3	CH_3	CH_3	$166/_{12}$	–	$1{,}017^{20}$	$1{,}5205^{20}$	–	–	208	8 300
3 *a*	CH_3	H	–	195-$198/_{18}$	40	–	–	222	218	218	21 000
										262	11 000
										320	2 100
3 *b*	Φ	H	–	240-$242/_{14}$	–	–	$1{,}6175^{17}$	252	–	210	24 200
										220	16 000
										250	11 400
										276	4 100
										314	2 260
3 *c*	CH_3	C_3H_7	–	189-$200/_{12}$	–	–	$1{,}5513^{12}$	214	–	209	15 400
										217,5	14 550
										256	4 820
										300	1 430
3 *d*	CH_3	Φ	–	233-$250/_{10}$	–	–	$1{,}6125^{21}$	276	–	210	21 900
										236	16 600
										257	9 200
										296	2 820
3 *e*	CH_3	CH_3	–	187-$189/_{12}$	48,5	–	–	179-180	245-250	207,5	16 130
										219	14 610
										259	4 390

Nous avons aussi préparé les cétones **3** *a*, **3** *b* et **3** *e* par réaction de Friedel et Crafts entre l'hexahydro as-indacène et le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle, et entre le méthyl-4 hexahydro as-indacène et le chlorure d'acétyle.

La fréquence d'absorption du carbonyle se trouve située dans l'infrarouge entre 1675 et 1685 cm^{-1}.

Les constantes et caractéristiques ultraviolettes sont rassemblées dans un tableau. Les analyses sont conformes aux formules proposées.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 620.

(2) G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 5, 1966, p. 1702.

(3) Pour simplifier l'écriture nous appellerons dérivés décahydro as-indacéniques les dérivés décahydro-1.2.3.3 *a*.4.5.5 *a*.6.7.8 as-indacéniques et dérivés hexahydro as-indacéniques les dérivés hexahydro-1.2.3.6.7.8 as-indacéniques.

(4) H. Christol, F. Pietrasanta et Y. Pietrasanta, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1969, p. 4068.

(5) H. Christol, M. Lévy et Y. Pietrasanta, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 746.

(6) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur l'appareil « Varian » T 60 du Laboratoire de Recherche de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers; référence interne : TMS.

(7) H. Christol, Y. Pietrasanta et J. L. Verney, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1968, p. 1165.

(8) G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 630.

Équipe de Recherche
C. N. R. S. n° 14,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté Libre des Sciences,
B. P. n° 858, 49-*Angers,*
Maine-et-Loire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et utilisation en synthèse des phosphorannes* $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CH_2X$ (X = Br, OCH_3, OC_6H_5, CN). Note (*) de M. **Maurice Le Corre**, présentée par M. Henri Normant.

Les ylures $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CH_2X$ (X = Br, OCH_3, OC_6H_5, CN) sont préparés à partir de la dibromo-1,3 acétone. L'action des aldéhydes sur ces phosphorannes mène à une réaction de Wittig (X = Br, OCH_3, OC_6H_5) ou de Knoevenagel (X = CN). Étude de la transposition des cétones $CCl_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2OR$.

La quaternisation de la triphénylphosphine par une quantité équimoléculaire de dibromo-1,3 acétone dans C_6H_6 conduit, après déshydrohalogénation par Na_2CO_3, au phosphoranne $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CH_2Br$ avec un rendement de 80 % [1]. Ce composé constitue un excellent intermédiaire de synthèse : il permet, comme l'analogue chloré [3], l'accès aux cétones α-éthyléniques α'-bromées mais également, grâce à la mobilité de l'halogène, la préparation directe de nouveaux phosphorannes. Ainsi l'action de la potasse méthanolique 0,5 N, du phénate de sodium dans l'éthanol ou du cyanure de potassium dans le même solvant conduit après 1 h de reflux aux ylures correspondants avec un rendement de 90 à 96 % :

$$(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CH_2Br + X^- \rightarrow (C_6H_5)_3P = CH{-}CO{-}CH_2X$$
$$(X = CH_3O,\ C_6H_5O,\ CN).$$

Ce mode de préparation s'avère particulièrement intéressant pour le dérivé X = CN non accessible par les méthodes classiques étant donnée l'instabilité des dérivés de la cyanacétone.

1. Action des phosphorannes $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CH_2X$ sur les aldéhydes. — Les *dérivés* X = Br, OCH_3, OC_6H_5 mènent normalement aux cétones α-éthyléniques attendues :

$$(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CH_2X + RCHO \rightarrow R{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2X + (C_6H_5)_3PO$$
$$(R = CCl_3,\ C_3H_7,\ CCl_2{=}CCl,\ C_6H_5,\ p\text{-}NO_2C_6H_4).$$

Celles-ci sont généralement très stables et leur isolement ne présente pas de difficulté à l'exception toutefois des deux cétones

$$CCl_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}OR$$

dont nous décrivons plus loin la transposition.

Le *comportement du dérivé* X = CN était attendu avec intérêt, l'activation du méthylène par le groupement CN introduisant en effet un deuxième site d'attaque possible : malgré la forte perturbation du groupement

C=O déjà souvent mise en évidence dans les acylméthylènephosphorannes et confirmée ici par l'absence d'un équilibre céto-énolique, cette activation est suffisante pour que la réaction de Knoevenagel précède celle de Wittig :

$$(C_6H_5)_3P=CH-CO-CH_2-CN + RCHO$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_3P=CH-CO-C(CN)=CH-R+H_2O.$$

Cette orientation de l'attaque semble générale, elle a été vérifiée par RMN pour le chloral, le butanal, le benzaldéhyde et le *p*-nitrobenzaldéhyde. Bien que la réaction soit possible en l'absence de catalyseur, probablement en raison de la basicité de l'ylure, l'addition de pipéridine accélère sensiblement la réaction. Le comportement de ce nouveau type de phosphoranne dans la réaction de Wittig a été étudié dans le cas de

$$(C_6H_5)_3P=CH-CO-C(CN)=CH-C_6H_5$$

comme on pouvait s'y attendre, la présence du groupement CN et l'accroissement de la conjugaison (le produit est jaune vif) atténuent fortement sa réactivité; sa condensation avec le benzaldéhyde et le *p*-nitrobenzaldéhyde s'accompagne de réactions secondaires mais nous avons pu cependant isoler la cétone $p\text{-}NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO-C(CN)=CH-C_6H_5$ avec un rendement de 23 % (solide jaune, $F_{déc}$ 226°).

2. Transposition des cétones $CCl_3-CH=CH-CO-CH_2-OR$ ($R=CH_3$ ou C_6H_5). — L'étude spectroscopique nous a montré que l'éther méthylé, chauffé durant 30 mn à 40° et à l'abri de l'humidité, se transposait avec un rendement voisin de 80 % en une nouvelle cétone à laquelle on peut attribuer la formule d'une cétone non conjuguée et α-chlorée (**3**); on observe en effet en infrarouge un déplacement de la bande C=O de 1705 à 1738 cm^{-1} et en RMN le remplacement du système AB par un système AX_2 Ce produit n'est malheureusement pas suffisamment stable pour être distillé, mais nous avons pu confirmer cette hypothèse en préparant par action du méthanol sec, le cétoacétal (**4**) ($É_{0,4}$ 62-63°; Rdt 70 %).

$$CCl_3-CH=CH-CO-CH_2-OCH_3 \quad (\mathbf{1})$$
$$\longrightarrow [CCl_2=CH-CHCl-CO-CH_2-OCH_3] \quad (\mathbf{2})$$
$$\longrightarrow CCl_2=CH-CH_2-CO-CHCl-OCH_3 \quad (\mathbf{3})$$

$$(\mathbf{3}) \xrightarrow{H_2O} CCl_2=CH-CH_2-CO-CHO \; (\mathbf{5}) \rightleftharpoons CCl_2=CH-CH=C(OH)-CHO \; (\mathbf{6})$$
$$(\mathbf{3}) \xrightarrow{CH_3OH} CCl_2=CH-CH_2-CO-CH(OCH_3)_2 \; (\mathbf{4}) \xrightarrow{H_2O} (\mathbf{5})$$

Les deux composés (**3**) et (**4**) mènent par hydrolyse au même cétoaldéhyde (**5**) réagissant avec l'*o*-phénylènediamine avec formation d'une

quinoxaline. L'étude par RMN montre que ce cétoaldéhyde, solide blanc (F 138°), très stable, donnant une coloration mauve avec $Fe Cl_3$ et soluble dans $Na_2 CO_3$, est totalement énolisé en solution dans CCl_4.

La formation de (**3**) s'interprète facilement si l'on admet qu'une première transposition allylique mène au dérivé (**2**) : une transposition de ce type a été en effet récemment mise en évidence par A. Takeda et S. Tsuboi [4] dans le cas des cétones $CCl_3-CH=CH-CO-R$.

Une étude analogue a été faite avec la cétone

$$CCl_3-CH=CH-CO-CH_2-OC_6 H_5;$$

dans ce cas la transposition, plus lente que celle de (**1**), est totale après un chauffage de 15 mn à 80°.

3. Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches sera publié dans un Mémoire ultérieur.

— *Acylméthylènetriphénylphosphorannes* $(C_6 H_5)_3 P=CH-CO-CH_2 X$.

X	Rdt. (%)	F (°C)	Solvant de recrist.	Spectre infrarouge ([a]) $\nu_{C=O}$	Spectre RMN ([b]) CH δ (10^{-6})	CH J	CH_2 δ (10^{-6})
Br..........	80	185 (déc.)	$CH_3 CO_2 Et$	1547	4,25	24	3,91
OCH_3.......	90	189-190	$C_2 H_5 OH$	1533	4,16	26	3,95
$OC_6 H_5$......	96	133-134	$CH_3 CO_2 Et$	1543	4,26	25	4,54
CN.........	94	180	$C_2 H_5 OH$	1568	4,17	23	3,25

([a]) ν en cm^{-1} en suspension dans le nujol.

([b]) δ par rapport au TMS dans $CDCl_3$.

— *Phosphoranne* $(C_6 H_5)_3 P=CH-CO-C(CN)=CH-C_6 H_5$. — A 20 mM de cyanoacétylméthylènephosphoranne en solution dans le minimum de benzène, on ajoute 20 mM de benzaldéhyde et 0,6 mM de pipéridine puis porte à reflux 1 h. Le produit brut obtenu par évaporation de $C_6 H_6$ est directement utilisable en synthèse. $F_{inst.}$ ($C_2 H_5 OH$) 178°; $\nu_{C=O}$ 1608 cm^{-1} (nujol); $\delta_{CH=P}$ 5,05.10^{-6}, J = 24 c/s ($C_6 D_6$).

— *Cétones* $R-CH=CH-CO-CH_2 X$. — Les conditions de préparation sont précisées dans le tableau *ci-dessous*. Sauf dans le cas de p-$NO_2 C_6 H_4-CH=CH-CO-CH_2 Br$ (obtenue directement par filtration), on évapore le solvant en fin de réaction, puis sépare la cétone de l'oxyde de triphénylphosphine par extraction à l'hexane (cas général), par recristallisation dans l'éthanol [$R = p$-$C_6 H_4 (NO_2)$, $X=OCH_3$ et $OC_6 H_5$] ou par chromatographie sur acide silicique ($R = C_6 H_5$, $X = Br$; éluant hexane-$CHCl_3$ 1/2).

R	X	Solvant ([a])	Durée de réaction	R—CHO (équiv.)	Rdt (%)	É (°C/mm Hg)	F (°C) (éthanol)
CCl_3	Br	CH_2Cl_2	30 mn	1,5	57	$80\text{–}81/_{0,9}$	Liq.
	OCH_3	»	10	1	95	—	»
	OC_6H_5	»	10	1	93	—	»
C_3H_7	Br	$CHCl_3$	16 h	10	78	$64/_1$	»
	OCH_3	C_6H_6	4	2	70	$88\text{–}89/_{10}$	»
	OC_6H_5	Xylène	2	2	50	$110\text{–}111/_{0,6}$	»
$CCl_2{=}CCl$	Br	C_6H_6	10 mn	1	77	—	75–76
	OCH_3	CH_2Cl_2	15	1	64	—	48–49
	OC_6H_5	C_6H_6	10	1	75	—	48,5–49
C_6H_5	Br	$CHCl_3$	48 h	10	50	—	49–50 ([b])
	OCH_3	C_6H_6	4	2	45	$105\text{–}106/_{0,5}$	55–56
	OC_6H_5	Xylène	2	2	62	—	52–53
p-$C_6H_4(NO_2)$	Br	$CHCl_3$	48	1	60	—	137
	OCH_3	C_6H_6	1	1	70	—	135
	OC_6H_5	C_6H_6	1	1	70	—	125–126

([a]) La réaction est effectuée vers 0° dans CH_2Cl_2 (en ajoutant le phosphoranne à l'aldéhyde), à température ordinaire dans $CHCl_3$ et à reflux dans le benzène et le xylène.

([b]) Litt. ([5]) F 46-47°.

La structure de ces cétones a été confirmée par spectrographie (infrarouge et RMN), toutes ont la configuration *trans* ($J_{CH=CH} \geq 15$ c/s).

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) Ce composé a été récemment signalé dans un Mémoire sur l'hydrolyse des phosphorannes ([2]), mais n'a fait à notre connaissance l'objet d'aucune étude.

([2]) K. Issleis et R. Lindner, *Annalen*, 713, 1968, p. 12.

([3]) R. F. Hudson et P. A. Chopard, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 2446.

([4]) A. Takeda et S. Tsuboi, *J. org. Chem.*, 35, 1970, p. 2690.

([5]) D. V. C. Awang et S. Wolfe, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 706.

Laboratoire de Chimie organique C, Université de Rennes, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxyméthyl-dioxannes-1.3 : liaison hydrogène intramoléculaire; réactions d'hétérobicyclisation.* Note (*) de M. **Jacques Gelas** et M[me] **Danielle Petrequin**, présentée par M. Ivan Peychès.

Contrairement aux hydroxyméthyl-5 dioxannes-1.3, le méthyl-2 hydroxyméthyl-2 dioxanne 1.3 présente, aux fortes dilutions, le phénomène de liaison hydrogène intramoléculaire.

Deux exemple d'hétérobicyclisation de dioxannes bifonctionnels sont donnés.

Nous avons préparé un certain nombre d'hydroxyméthyl-5 dioxannes-1.3 répondant aux formules répertoriées dans le tableau I :

Tableau I

(formule : R, R′ en 2 ; R″ et CH_2OH en 5 du cycle dioxanne-1.3)

N°	R	R′	R″	Litt.
1.......	CH_3	CH_3	CH_3	—
2.......	CH_2OH	CH_3	CH_3	—
3.......	$ClCH_2$	H	CH_2OH	(1), (2), (3)
4.......	$ClCH_2$	H	CH_3	(1)
5.......	$ClCH_2$	CH_3	CH_3	—
6.......	CH_2OH	H	CH_3	(4)

Les déterminations de la conformation préférentielle du composé **1**, d'une part et des configurations *cis* ou *trans* des autres dioxannes, d'autre part, n'avaient jamais été réalisées : elles feront l'objet d'une prochaine publiation (5) qui donnera les critères d'identification par RMN et notamment les effets de solvant observés par cette technique. La présente Note se borne à préciser les résultats obtenus dans l'étude du phénomène de liaison hydrogène intramoléculaire offert par de tels composés; elle mentionne en outre deux exemples de réaction d'hétérobicyclisation rencontrés dans cette série de substances.

A. Liaison hydrogène intramoléculaire. — Le problème de l'existence d'un tel phénomène dans les composés du type

(formule : dioxanne-1.3 substitué en 2 par un groupe HO–C<)

est actuellement abordé par plusieurs laboratoires (6) et a fait l'objet de publications parfois contradictoires. Crabb et Newton (6b), Eliel et Banks (6c) et Dratler et Lazlo (6d) s'accordent à reconnaître qu'avec le groupement

hydroxyméthyle on n'observe pas de liaison intramoléculaire, alors que si ce groupement porte une substitution méthyle ou éthyle une telle liaison est décelable.

A titre d'exemple, nous indiquons dans le tableau II les bandes observées en infrarouge [7] pour l'absorption due au groupement hydroxyle du composé **1** :

TABLEAU II

	Concentration		
	M/10	M/100	M/200
ν_{OH} libre.........	3 642 cm^{-1}	3 643 cm^{-1}	3 643 cm^{-1}
ν_{OH} intra.........	–	–	–
ν_{OH} inter.........	3 488	3 490 (très faible)	–

et confirmons ainsi l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire dans ce type de composés [8].

Afin de pouvoir apporter une contribution à l'interprétation de ce phénomène, nous avons étudié en infrarouge le composé **7** : aux fortes dilutions, le groupement hydroxyméthyle en 2 y est entièrement chélaté :

TABLEAU III

		Concentration	
		M/10	M/100
H_3C, HOH_2C (dioxanne)	ν_{OH} libre...........	–	–
	ν_{OH} intra...........	3 599 cm^{-1}	3 599 cm^{-1}
	ν_{OH} inter...........	3 493	

Ce résultat intéressant nous permettra de proposer une interprétation tenant compte d'effets à la fois stériques et électroniques [5].

B. RÉACTIONS D'HÉTÉROBICYCLISATION. — 1° *Déchlorhydratation.* — Nous avons soumis les dioxannes **3**, **4** et **5** à l'action de différents réactifs basiques (*t*-Bu OK, KOH sèche ou glycolique ou méthanolique); seuls les deux derniers composés subissent une déchlorhydratation ; ils donnent respectivement le diméthyl-1.4 trioxa-2.6.7 bicyclo-(2.2.2) octane (TBO **8**) et le diméthyl-1.4 trioxa-2.6.8 bicyclo-(3.2.2) nonane (TBN 9) (*cf.* tableau IV). De ces deux composés nouveaux [le TBO **8** bien que cité dans une publication [10] n'a, nous le montrerons [5], vraisemblablement pas été obtenu], seul le TBN **9** était attendu, comme l'était d'ailleurs également le TBN *x*.

On peut interpréter la formation du TBO **8** par une réaction en deux stades : on aurait d'abord une élimination 1,2 d'hydracide, suivie d'une addition transannulaire, préalablement à toute élimination transannulaire directe.

TABLEAU IV.

TBN X non obtenu

TBO 8

TBN 9

2° *Déshydratation.* — L'utilisation du chlorure de pyridinium (Py H Cl) pour provoquer des déméthylations ou des déshydratations a été particulièrement mise en valeur par Royer et coll (11). Ayant mis au point l'action du Py H Cl sur les dioxolannes-diols (12), nous avons tenté d'étendre nos résultats aux dioxannes-diols inclus dans le tableau I. Dans nos conditions expérimentales, seul le composé **2** réagit ; il donne le TBN **9** identique à celui qui résulte de l'action d'une base sur le dioxanne **5**.

Il est également possible de provoquer cette déshydratation en soumettant le diol **2** à un chauffage en présence d'iode, avec élimination par voie azéotropique de l'eau formée (12).

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) R. M. LUKES, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2515.

(2) G. SCHNEIDER, O. KOVACS et M. CHINORAI, *Acta Univ. Szeged, Acta Phys. Chem.*, 10, 1964, p. 95.

(3) KURASHIKI RAYON Co, Ltd, Brevet japonais n° 637 (10 janvier 1964); *Chem. Abstr.*, 68, 1968, 115 643.

(4) M. F. SHOSTAKOVSKII, A. S. ATAVIN, N. P. VASIL'EV, R. I. DUBOVA et A. A. VASIL'EVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Khim., 1966, p. 133; *Chem. Abstr.*, 64, 1966, 19 598.

(5) J. GELAS et D. PETREQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître en 1971).

(6) (*a*) J. C. DUPLAN, J. DELMAU et M. DAVIDSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4081; (*b*) T. A. CRABB et R. F. NEWTON, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 693; (*c*) E. L. ELIEL et H. D. BANKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4730; (*d*) R. DRATLER et P. LAZLO, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2607.

(7) Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil « Leitz » à réseaux dans des cellules d'épaisseur proportionnelle à la concentration de la solution; les bandes d'absorption ont été relevées par rapport aux bandes de référence des vapeurs d'eau et d'ammoniac.

(8) Rappelons qu'un groupement hydroxyle en 5 sur un dioxanne-1.3 est entièrement chélaté s'il se trouve en position axiale et l'est partiellement en position équatoriale (9).

(9) (a) N. Bagget, J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey et D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2574; (b) J. Gelas et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1300.

(10) R. A. Barnes, G. Doyle et J. A. Hoffman, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 90.

(11) R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2643.

(12) J. Gelas et M. Teppaz-Misson, Résultat inédits.

Groupe de Chimie organique 1,
U. E. R. à dominante recherche
et *École Nationale Supérieure de Chimie,*
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Décroissance anormale du module d'Young apparent du carbure de tantale avec la température.* Note (*) de MM. **Jean-Luc Martin** et **Paul Costa**, présentée par M. Robert Legendre.

Les mesures, à partir d'essais mécaniques, du module d'Young apparent du carbure de tantale montrent à partir de 800°C une décroissance anormale qui est interprétée en faisant appel à des déplacements réversibles de dislocations.

Les courbes contrainte-allongement $\sigma(\varepsilon)$ relatives au carbure de tantale obtenues à partir des essais de flexion circulaire à haute température décrits en [1] présentent à l'origine une partie linéaire (ou quasi linéaire) assez étendue. Si l'on représente la pente correspondante $(d\sigma/d\varepsilon)_0$ en fonction de la température et de la vitesse de déformation (*fig.*), on remarque, à partir d'une température critique qui est une fonction croissante de la vitesse (800°C environ pour $\dot{\varepsilon} = 10^{-7}/\text{s}$), une décroissance anormale de cette grandeur qui n'est sans doute pas due à des effets élastiques. Au-dessous de cette température au contraire les valeurs de $(d\sigma/d\varepsilon)_0$ que nous avons obtenues semblent concorder avec le module d'Young du matériau : $E = 59\,000 \pm 4\,000$ hbar à l'ambiante, en bon accord avec les chiffres publiés par d'autres auteurs [2]; une décroissance lente, linéaire et indépendante de la vitesse de déformation de cette grandeur en fonction de la température $[(1/E)(dE/dT) \simeq -10^{-4}/°\text{K}]$ entre 0 et 800°C.

Ces effets ne peuvent être attribués à des déformations de la machine de flexion qui est parfaitement rigide. Ils ne peuvent pas davantage être imputés à des problèmes de frottement de l'éprouvette sur les couteaux car :

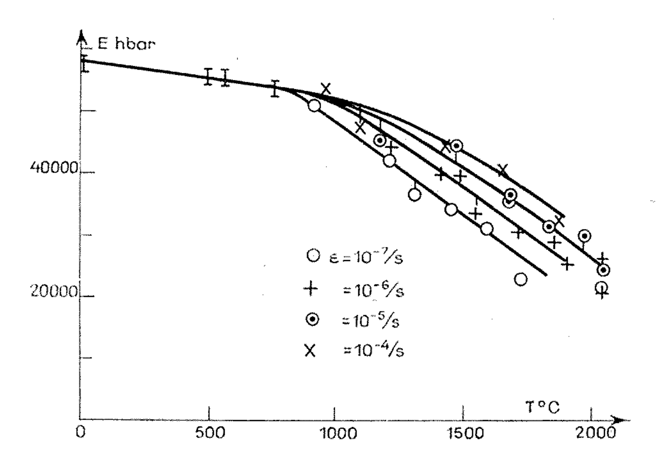
1° ces effets nous conduiraient à des valeurs par excès, alors qu'on obtient des valeurs qui conviennent à l'ambiante et qui décroissent anormalement lorsque la température croît;

2° ils devraient dépendre de la flèche initiale de l'éprouvette, ce qui n'est pas le cas.

Ils ne peuvent pas davantage provenir pour l'essentiel d'une déformation plastique de l'échantillon car, au cours de la décharge, on retrouve à peu près la même valeur anormale de $d\sigma/d\varepsilon$.

Nous avons donc été conduits à attribuer cette anomalie à des effets anélastiques, c'est-à-dire à des déplacements réversibles à courte distance de dislocations, pour lesquels ces dernières ne franchissent pas les maximums de contraintes σ_i dues au réseau de Frank qui les entoure. De tels effets ont déjà été observés dans les métaux [(3), (4)] en particulier au cours de la mesure des constantes élastiques dans le domaine ultra-sonore.

ANALYSE DU PHÉNOMÈNE. — Comme dans le cas des carbures le glissement des dislocations donne lieu à un frottement visqueux thermoactivé (1),



Variations du module d'Young apparent du carbure de tantale avec la température et la vitesse de déformation.

pour qu'une dislocation franchisse à vitesse non nulle les cols du potentiel de Frank, il faut lui appliquer une contrainte σ supérieure et non égale à σ_i. A basse température (T < 800°C), la composante thermoactivée de la contrainte est très élevée; les déplacements de dislocations sont négligeables et l'on mesure bien le véritable module d'Young du matériau. A plus haute température au contraire, le mouvement des dislocations devient possible et rend compte de la différence entre le module apparent et le module réel.

Comme la densité initiale de dislocations est très faible ($\leq 10^5/\text{cm}^2$), les phénomènes de multiplication associés à des effets plastiques irréversibles se produisent dès le début des courbes de déformation. On doit donc écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{élastique}} + \varepsilon_{\text{anélastique}} + \varepsilon_{\text{irreversible}}.$$

Si l'on se place à température suffisamment élevée et en un point suffisamment éloigné de l'origine de la courbe pour que la composante thermoactivée de σ soit négligeable par rapport à σ_i on a alors $\sigma \simeq \bar{\sigma}_i$, valeur

moyenne de la contrainte interne aux cols du potentiel de Frank. Pour une densité donnée N de dislocations, on peut calculer $\bar{\sigma}_i \simeq (\mu . b/3) \sqrt{N}$ [5] et $\varepsilon_{\text{anélastique}} \simeq (b/2) \sqrt{N}$, N variant avec $\varepsilon_{\text{irréversible}}$ suivant une loi de type $\varepsilon_{\text{irr}} = AN^{\alpha}$ avec $\alpha > 1/2$ pour tous les mécanismes de multiplication connus. On est donc conduit à une relation du type

$$\varepsilon = \frac{1}{E'} \sigma + O(\sigma),$$

avec

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{E} + \frac{3}{2\mu}.$$

On s'attend donc, pour des température où le mouvement des dislocations est possible, à observer une décroissance continue du module d'Young apparent qui abandonne la valeur vraie E et tend progressivement vers E'. C'est ce que suggère la figure. Les mesures de $(d\sigma/d\varepsilon)_0$ à très haute température sont malheureusement trop incertaines pour que l'on puisse vérifier l'existence d'un second plateau de $(d\sigma/d\varepsilon)_0$ à E'. D'autre part, les températures et vitesses de déformation pour lesquelles σ devient voisin de σ_i correspondent aussi au domaine de montée des dislocations .

L'analyse précédente a été confirmée par des mesures de densités de dislocations en microscopie électronique, qui donnent $N \simeq 10^8/\text{cm}^2$ pour un échantillon ayant subi une déformation correspondante à $\varepsilon_{\text{anélastique}} = 2.10^{-4}$ et $\sigma_i = 5$ hbar.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) J. L. Martin, P. Lacour-Gayet et P. Costa, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971. p. 2127.
(2) H. L. Brown, P. E. Armstrong et C. P. Kempter, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 547,
(3) J. Friedel, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 444.
(4) J. Friedel, C. Boulanger et C. Crussard, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 380.
(5) J. Friedel, *Dislocations*, 1964, p. 223.

*Office National d'Études
et de Recherches aérospatiales,
Direction Scientifique des Matériaux,
29, avenue de la Division-Leclerc,
92-Chatillon-sous-Bagneux,
Hauts-de-Seine.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies normales de formation des carbonates neutres et acides de rubidium et de césium.* Note (*) de MM. **Francis Raffelini** et **My Le Van**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chaleurs de formation des composés Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, $RbHCO_3$ et $CsHCO_3$ sont déterminées à partir des mesures calorimétriques de dissolution.
Les enthalpies de formation des carbonates hydratés sont estimées à partir de ces valeurs expérimentales.

Les carbonates neutres et acides de rubidium et de césium ont été, d'une manière générale, peu étudiés. Les données bibliographiques sur leurs enthalpies de formation se rapportent essentiellement aux travaux de de Forcrand [(1), (2)], travaux relativement anciens (1909) et portant sur des mesures effectuées à 15°C. Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude thermochimique de ces composés à une température différente (25°C) et à l'aide de techniques plus récentes (3).

Les carbonates neutres utilisés dans ce travail sont des produits commerciaux (« Merck »); leur teneur en poids est supérieure à 99,3 %. Les hydrogénocarbonates ont été fabriqués au laboratoire par barbotage d'un courant d'anhydride carbonique dans une solution aqueuse saturée en carbonate; les deux produits obtenus ont des titres supérieurs à 99,8 %, les enthalpies de formation sont calculées à partir des chaleurs de dissolution des carbonates neutres et acides dans l'eau, à dilution infinie. Les mesures sont effectuées, à 25°C, à l'aide d'un microcalorimètre type Calvet (3).

Tableau I

	Enthalpies de dissolution (kcal/mole)		Enthalpies normales de formation (kcal/mole)		
Composés	à 25°C (ce travail)	à 15°C [(1), (2)]	à 25°C (ce travail)	à 15°C [(1), (2)]	à 25°C [(5), (7)] (calculé)
Rb_2CO_3...	— 6,28 ± 0,62	— 8,75	—273,5 ± 1,0	—274,90	—269,6 ± 4,0
Cs_2CO_3....	—11,18 ± 0,61	—11,840	—270,5 ± 1,0	—274,54	—267,4 ± 8,0
$RbHCO_3$..	+ 4,73 ± 0,25	+ 4,731	—229,09 ± 0,63	—231,92	—228,5
$CsHCO_3$..	+ 4,46 ± 0,22	+ 4,317	—229,76 ± 0,60	—232,93	—228,4

Les résultats de ce travail sont consignés dans le tableau I, en même temps que les valeurs expérimentales ou calculées de la littérature. Les enthalpies de formation des ions en solution aqueuse infiniment diluée que nous avons utilisées pour le calcul de ΔH_f^0 des quatre composés sont les suivantes :

— 58,97 ± 0,14	kcal.mole^{-1}	pour $Rb^+_{aq.}$ (4)
— 59,91 ± 0,14	»	» $Cs^+_{aq.}$ (4)
—161,84 ± 0,24	»	» $CO_3^{2-}{}_{aq.}$ [(5), (6)]
—165,39 ± 0,24	»	» $HCO^-_{3aq.}$ [(5), (6)]

Pour ces deux dernières valeurs, les erreurs absolues sont estimées à partir des données bibliographiques [(5), (6)].

On peut remarquer que, de toutes les chaleurs de dissolution mesurées, seule, celle de Rb_2CO_3 diffère sensiblement des résultats de de Forcrand; ceci proviendrait sans doute d'une différence de pureté des produits utilisés. Par contre, il est à noter que les chaleurs de formation des deux hydrogénocarbonates sont très proches des valeurs récemment estimées par Kutolin (8) (— 229,3 $kcal.mole^{-1}$ pour les deux carbonates acides). Cette étude nous a permis en outre d'évaluer les erreurs absolues commises sur les enthalpies de formation, ce complément d'information n'ayant été fourni que par les estimations de Kubaschewski et Evans (7).

TABLEAU II

Enthalpies de formation (kcal/mole)

Composés	Anhydre	1/2 H_2O	3/2 H_2O	3 H_2O	5 H_2O	8 H_2O	9 H_2O
Rb_2CO_3...	—273,5	—309	—380	—486 (*)	/////////	—841	—912
Cs_2CO_3...	—270,5	—306	—377	—483	—625	—838	/////////

(*) $Rb_2CO_3.3H_2O$ vient d'être mis, pour la première fois, en évidence (10).

Dans le tableau II se rapportant aux carbonates neutres de rubidium et de césium, se trouvent rassemblés les divers hydrates connus et une estimation de leurs enthalpies de formation, estimation faite d'après une relation établie par l'un de nous (9).

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 97.
(2) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 719.
(3) E. CALVET et H. PRAT, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
(4) A. F. VOROB'EV, N. A. IBRAGIM et S. M. SKURATOV, *Vestn. Mosk. Univ.*, ser. II, Kim. 20, 1965, p. 3.
(5) F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFE, *Selected values of chemical thermodynamics properties*, Nat. Bur. Standards, 1952, Circ. 500.
(6) S. GROMB et J. JOUSSOT-DUBIEN, *Introduction à la thermodynamique chimique*, Dunod, Paris, 1969.
(7) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(8) S. A. KUTOLIN, *Zhur. fiz. Khim.*, 38 (5), 1964, p. 1269; *Russian J. Phys. Chem.*, 38 (5), 1964, p. 689.
(9) M. LE VAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 125.
(10) F. RAFFELINI et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2061.

Laboratoire de Chimie physique
du Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13-*Marseille*, 9e, *Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activation de l'hydrogène et mobilité de l'espèce active dans l'amorçage de la réduction de l'oxyde de nickel.* Note (*) de MM. **Alain Roman** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Louis Néel.

Divers oxydes ou métaux supportés, connus comme catalyseurs d'hydrogénation, amorcent la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. L'effet des métaux supportés dans cette réaction et la réduction de WO_3 suggère que l'amorçage est dû à une activation de l'hydrogène, l'espèce active étant transférée du catalyseur au réactif solide.

Les germinations qui se produisent lors des réactions chimiques sont beaucoup plus complexes que celles qui conditionnent les transformations de phase, la condensation par exemple. Dans ces derniers cas, la dépense énergétique nécessaire à la création des interfaces ou des surfaces délimitant les germes explique les caractères généraux du phénomène. Dans le cas des réactions chimiques, le processus est compliqué par le fait que les espèces devant former les germes sont elles-mêmes le résultat de transformations chimiques superficielles ayant leur cinétique propre ([1]).

On sait que l'amorçage de la réduction par l'hydrogène de divers oxydes métalliques est facilitée par la présence de certains métaux étrangers divisés [([1]) à ([7])]. Le phénomène se déroule comme si les particules de métal étranger jouaient le rôle de germes; en particulier, leur présence a les mêmes conséquences cinétiques que celle des germes « naturels » constitués par les îlots du produit de la réaction [([4]), ([8])]. Il apparaissait intéressant de tirer parti de ce phénomène pour chercher à analyser les mécanismes de germination dans les réactions chimiques considérées.

A priori, le métal étranger peut agir de trois manières différentes.

Selon une première hypothèse, le phénomène serait une simple conséquence des théories classiques de la nucléation hétérogène dans les transformations de phases. On sait en effet qu'un îlot très petit d'une phase nouvelle est thermodynamiquement instable. L'apparition de la nouvelle phase nécessite une activation correspondant sensiblement à l'énergie nécessaire pour créer des germes de taille stable, la taille critique. Dans cette hypothèse, le métal étranger rendrait plus favorables les conditions énergétiques de la germination. Son rôle serait tout à fait analogue à celui des poussières ou des rayonnements ionisants lors de la condensation des vapeurs ou de la vaporisation des liquides.

La deuxième hypothèse mettrait l'accent sur des tensions mécaniques que le réseau cristallin du réactif subirait au niveau du contact avec le solide étranger. Ces tensions auraient pour effet d'augmenter la réactivité chimique, un peu comme le font certains types de défauts, les dislocations ou les joints intergranulaires notamment.

La troisième hypothèse serait celle d'une catalyse de la réaction de *germination*, le terme de catalyse *étant* pris au sens strict d'activation d'un processus chimique par un corps présent en faible quantité et se retrouvant intact à la fin du processus. Cette précision est indispensable, car on sait que le mot de catalyse a été évoqué souvent dans le domaine des transformations hétérogènes. L'adjectif autocatalytique, notamment, sert fréquemment à désigner l'allure cinétique de réactions comme les décompositions thermiques ou les transformations allotropiques, bien que, *pour ces dernières surtout, il soit impossible d'envisager une catalyse* au sens strict. Dans le cas de la réduction par l'hydrogène d'oxydes métalliques amorcée par des métaux étrangers, l'hypothèse de la catalyse, au contraire, est tout à fait envisageable, du fait que les métaux amorceurs (nickel, cuivre, platine, palladium) sont connus pour activer l'hydrogène.

Il apparaissait très intéressant d'examiner de manière approfondie cette dernière hypothèse. Pour ce faire, nous avons mesuré l'effet accélérateur, non plus de métaux purs, mais de substances connues comme des *catalyseurs d'hydrogénation*, à savoir le chromite de cuivre, les molybdates de nickel ou de cobalt, et des métaux déposés sur support (Pd/Al_2O_3 et Pt/SiO_2).

Le tableau résume les principaux résultats obtenus, dans le cas de la réduction de NiO par l'hydrogène, dans un appareil à réacteur agité déjà décrit ([1]) (temps t_α nécessaire pour atteindre un degré α de réaction, vitesse globale de réduction et facteur d'accélération de la réaction, f, en présence de catalyseur).

Tous les catalyseurs cités ont un effet accélérateur marqué, bien qu'ils soient ajoutés en quantité minime. L'effet le plus frappant est certainement celui du catalyseur contenant 5 % en poids de palladium déposé sur alumine. Des oxydes inertes, comme l'alumine ou la magnésie, ajoutés à raison de 1 à 5 % en poids par rapport à l'oxyde de nickel, n'ont absolument aucun effet. Mais un ajout de 5 % de catalyseur double presque la vitesse de réaction, bien que la substance active, le palladium, ne représente que 0,05 % en poids par rapport au réactif solide, NiO. Un effet aussi important qu'avec le palladium a été observé avec le platine déposé sur silice, à une température différente toutefois de celle des expériences du tableau.

Ces expériences, et particulièrement celles mettant en œuvre le palladium ou le platine supportés, suggèrent que l'effet accélérateur serait dû à l'activation de l'hydrogène, la forme activée provoquant la germination plus facilement que l'hydrogène non activé. Il est en effet difficile d'admettre que le mécanisme d'action du palladium ou du platine corresponde aux deux premières hypothèses. Du fait qu'ils sont répartis à la surface d'un

support d'aire spécifique élevée (300 m²/g), à laquelle les parois des pores contribuent donc majoritairement, seule une partie infime de ces métaux entre en contact direct avec l'oxyde de nickel.

TABLEAU

Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène
(Réacteur agité, 283 ± 1°C)

Ni O	Pur	+ Cu Cr_2O_4 1 %	+ Co Mo O_4 1 %	+ Ni Mo O_4 1 %	+ Pd/Al_2O_3 5 %
$t_{0,2}$	3,5	2,6	3,2	3,7	2,1
$t_{0,4}$	6	3,9	5	5,4	3,2
$t_{0,5}$	7,2	4,5	5,8	6,3	4,2
$t_{0,6}$	9	5,3	6,7	7,2	5
$t_{0,8}$	13	7	9,1	10	7,6
$10^2 k_c$ (mn^{-1})	7,84	16,6	12,0	11,8	16,3
f (accél.)	1	2,1	1,6	1,5	2

Une activation catalytique de l'hydrogène explique au contraire les faits de manière satisfaisante. On sait que l'hydrogène convenablement activé réduit plus facilement l'oxyde de nickel ([9]). Par ailleurs, un certain nombre d'expériences indiquent que l'hydrogène activé est mobile à la surface du catalyseur ([10]). Elles ne démontrent toutefois pas que cet hydrogène actif peut diffuser de particule à particule. Les expériences rapportées plus haut semblent indiquer que, lors des chocs des grains de catalyseurs avec les particules d'oxyde de nickel, l'hydrogène activé passe du catalyseur à la surface de l'oxyde où, en réagissant, il provoque la germination. Un tel transfert est pratiquement indispensable pour expliquer des phénomènes de réduction partielle sans germination ([11]).

Il apparaissait intéressant de démontrer d'une autre manière ce transfert de l'hydrogène activé par simple contact entre solides. Pour cela, nous avons repris, avec nos catalyseurs supportés, les expériences de S. Khoobiar ([12]) sur la réduction à basse température de WO_3 en oxyde inférieur bleu. Cet auteur montre qu'elle n'est possible que par l'action d'hydrogène activé. Nous avons montré effectivement que WO_3, inerte à l'hydrogène à 50°C s'il est pur, prend instantanément une couleur bleue s'il est préalablement mélangé au mortier avec un catalyseur Pt/Si O_2 ou Pd/Al_2O_3 (10 % en poids de catalyseur par rapport au poids de WO_3).

Ainsi, l'action accélératrice de certaines substances dans la réduction des oxydes métalliques pourrait s'expliquer par une action catalytique sur le réactif gazeux. Les expériences de H. Charcosset, R. Frety, P. Grange, Y. Trambouze ([13]), où le métal amorceur était le cuivre, suggèrent que cet effet se manifesterait essentiellement en présence de vapeur d'eau, ces auteurs le reliant à un déblocage de sites inhibés par la vapeur d'eau.

On peut rapprocher cette observation de celle de J. E. Benson, H. W. Kohn, M. Boudart ([2]) qui indiquent que le platine n'a d'effet accélérateur dans la réduction de WO_3 qu'en présence de traces d'eau. Une hypothèse conciliant ces divers résultats serait que l'activation de l'hydrogène ou son déplacement ne seraient possibles qu'en présence de faibles quantités d'eau.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Ed. Technip, Paris, 1969, p. 59-66 et 130-134.

([2]) J. E. Benson, H. W. Kohn et M. Boudart, *J. Catal.*, 5, 1966, p. 307-313.

([3]) W. Verhoeven et B. Delmon, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 33.

([4]) W. Verhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3065-3073.

([5]) N. I. Il'chenko, *Kinet. i Kat.*, 8, 1967, p. 215-217.

([6]) J. Masson, B. Delmon et J. Nechtschein, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 428.

([7]) C. Blejean, P. Boutry et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 257.

([8]) B. Delmon et M. T. Pouchot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2677-2682.

([9]) A. Bergh, *Bell. Syst. Techn. J.*, 44, 1965, p. 261-269.

([10]) K. M. Sancier et S. H. Inami, *J. Catal.*, 11, 1968, p. 135-142.

([11]) E. S. Vorontsov et K. A. Koshkina, *Kinet. i. Kat.*, 11, 1970, p. 246-248.

([12]) S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 411-412.

([13]) H. Charcosset, R. Frety, P. Grange et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1746.

A. R. : *Institut Français du Pétrole,*
Division Recherches chimiques de Base,
1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92-Reuil-Malmaison,
Hauts-de-Seine;

B. D. : *Laboratoire de Chimie*
du Solide
et de Catalyse,
Université de Louvain,
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les propriétés diélectriques d'une série d'éthers cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe**, **Jean-Pierre Galy** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré à $(25 \pm 0{,}05)^{\circ}C$, dans le benzène, les moments dipolaires d'un certain nombre d'éthers cyclopropaniques de formules générales ▷—OR et R′, R″—▷—O—$(CH_2)_2$—OH dans lesquelles R, R′ et R″ représentent différents groupements alkyle. La contribution du groupement $>CH_2$ au moment dipolaire de la molécule est estimée à 0,07 D et, des résultats obtenus, on peut tirer certaines indications sur le caractère éthylénique du cyclopropane.

Un des problèmes les plus intéressants de la chimie des dérivés cyclopropaniques est celui posé par le caractère éthylénique de ces composés. Ainsi pour Walsh (1), Coulson et Moffitt (2) ou encore Friend et Dailey (3) le cycle cyclopropane se rapprocherait d'un groupement éthylénique, alors que pour Pews et Ojha (4) ou Crowes et Devins (5) le caractère π du cycle est faible mais néanmoins appréciable. Enfin, si l'on en croit Rogers (6), Rogers et Roberts (7) ou bien Roberts et Chambers (8) on peut parler d'analogie entre le cyclopropane et une double liaison. Pour leur part Eastmann (9), Eastmann et Freeman (10) ou Fuchs et Bloomfield (11) pensent que si le cyclopropane a un caractère insaturé il n'est pas cependant susceptible de conduire la conjugaison dans tous les cas et diffère donc d'une oléfine. Quant à Trachtenberg et Odian (12), ils pensent que le cyclopropane transmet les électrons sans participer ni étendre la conjugaison et pour eux, comme pour Nishida, Moritani et Sato (13), le cycle se comporte comme un groupement saturé.

On peut donc constater que, malgré les nombreux travaux qui lui ont été consacrés, le caractère éthylénique du cyclopropane est encore très controversé. A ce sujet, bien que présentant un intérêt incontestable, les éthers cyclopropaniques n'ont guère retenu l'attention. Cela tient, sans doute, à ce que ces dérivés sont difficiles à préparer et surtout à obtenir purs, c'est-à-dire sans l'isomère éthylénique correspondant. Cette difficulté a été résolue par la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de préparation (14) et la pureté des produits a été vérifiée en particulier par spectroscopie.

Nous avons étudié les moments dipolaires de huit éthers cyclopropaniques que nous avons classés en deux groupes. Dans le premier, les alcoxycyclopropanes de formule générale ▷—OR, c'est la chaîne aliphatique qui est variable [R étant successivement : C_3H_7, n-C_4H_9, $CH_2—CH(—CH_3)_2$, C_5H_{11}], le cycle restant inchangé. Dans le deuxième de ces groupes, les monoéthers du glycol et du cyclopropanol de formule générale R′, R″ ▷—O—$(CH_2)_2$—OH, c'est le cycle ou plus exactement ses substituants qui varient, le groupement —O—$(CH_2)_2$—OH restant, quant à lui, toujours identique. Ici, nous avons travaillé sur des dérivés pour lesquels les substituants R′ et R″ étaient les suivants :

R′..................	H	H	H	CH_3
R″..................	H	CH_3	C_2H_5	CH_3

Les mesures des moments dipolaires ont été effectuées selon la méthode décrite dans un travail précédent [15] en utilisant le même solvant, le même appareillage et en opérant dans les mêmes conditions. Les résultats concernant les alcoxycyclopropanes sont rassemblés dans le tableau I et ceux correspondant aux éthers cyclopropaniques du glycol, dans le tableau II.

TABLEAU I

Alcoxycyclopropanes

Composé	Domaine des fractions massiques du produit étudié en solution benzénique	a_ε	a_n	Moment dipolaire (debye)
▷—O—$(CH_2)_2$—CH_3	(de 10 à 200).10^{-3}	1,439	—0,360	1,28 ± 0,01
▷—O—CH_2—$CH(CH_3)_2$....	(de 1 à 20) »	1,260	—0,440	1,33 ± 0,03
▷—O—$(CH_2)_3$—CH_3.......	(de 10 à 200) »	1,425	—0,322	1,35 ± 0,01
▷—O—$(CH_2)_4$—CH_3.......	(de 10 à 70) »	1,382	—0,365	1,43 ± 0,03

En conclusion, on remarquera la grande homogénéité existant dans chacun des deux groupes et on notera qu'il existe pour le groupement >CH_2

TABLEAU II

Monoéthers du glycol et du cyclopropanol

Composé	Domaine des fractions massiques du produit étudié en solution benzénique	a_ε	a_n	Moment dipolaire (debye)
(cyclopropényl)—O—$(CH_2)_2$—OH.	(de 20 à 130).10^{-3}	4,880	—0,234	2,19 ± 0,03
CH_3—(cyclopropényl)—O—$(CH_2)_2$—OH.	(de 20 à 150) »	3,570	—0,196	2,00 ± 0,02
C_2H_5—(cyclopropényl)—O—$(CH_2)_2$—OH.	(de 20 à 100) »	3,438	—0,203	2,08 ± 0,20
CH_3—, CH_3—(cyclopropényl)—O—$(CH_2)_2$—OH.	(de 20 à 100) »	3,349	—0,204	2,06 ± 0,01

une contribution constante au moment électrique de la molécule, contribution estimée à 0,07 D. Ce résultat, particulièrement net dans l'étude de cette série, est à rapprocher de certains résultats antérieurs dont ceux de Moore et Hobbs ([16]) concernant le méthoxyéthane et ceux de Hassel et Uhl ([17]), voisins de ceux de Barclay et Le Fèvre ([18]) ou de ceux de Spurr et Zeitlin ([19]) concernant l'éthoxyéthane. En outre, ce résultat est conforme à celui obtenu par l'étude des mercaptals cyclopropaniques ([15]).

On doit souligner, par ailleurs, et ce point est en accord avec le modèle vectoriel de la molécule, que le moment dipolaire des composés à chaînes ramifiées semble inférieur à celui de leurs homologues à chaînes droites; ceci est en conformité avec les résultats expérimentaux de Rogers ([6]) concernant les éthers vinylbutyliques et vinylisobutyliques ou encore avec les résultats rapportés par Smyth ([20]) et qui concernent, eux, le *n*- et l'isopropanol.

Dans le même ordre d'idées, on doit noter qu'à nombre égal d'atomes de carbone le moment dipolaire des composés substitués en deux points du cycle est sensiblement inférieur à celui des composés substitués en un seul point.

Enfin, la comparaison avec les moments dipolaires de certains composés saturés dont la formule est proche de celle des composés étudiés semble confirmer le caractère éthylénique du cycle : c'est ce qui ressort en particulier

de la comparaison entre les valeurs du propoxypropane (1,13 D) étudié par Barclay et Le Fèvre ([18]) ou du propoxybutane (1,17 D) étudié par Spurr et Zeitlin ([19]) avec le propoxycyclopropane (1,28 D) ou le butoxycyclopropane (1,35 D).

(*) Séance du 28 juin 1971.

([1]) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 179.
([2]) C. A. Coulson et W. E. Moffitt, *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 1.
([3]) J. P. Friend et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 577.
([4]) R. G. Pews et N. D. Ojha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5769.
([5]) R. W. Crowes et J. C. Devins, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 413.
([6]) M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2544.
([7]) M. T. Rogers et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 843.
([8]) J. D. Roberts et V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5030.
([9]) R. H. Eastmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4115.
([10]) R. H. Eastmann et S. K. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6642.
([11]) R. Fuchs et J. J. Bloomfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3158.
([12]) E. N. Trachtenberg et G. Odian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4018.
([13]) S. Nishida, I. Moritani et T. Sato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6885.
([14]) C. Feugeas et J. P. Galy, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1175.
([15]) J. Barbe, J. P. Galy et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2102.
([16]) E. M. Moore et M. E. Hobbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 411.
([17]) O. Hassel et A. H. Uhl, *Naturwiss.*, 18, 1930, p. 247.
([18]) G. A. Barclay et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1643.
([19]) R. A. Spurr et H. Zeitlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4832.
([20]) C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, Mac Graw-Hill Book Co, New-York, 1955, p. 301.

Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
Centre de Saint - Charles,
Place Victor-Hugo, 13-*Marseille*, 3e,
Bouches-du-Rhône.

SPECTROCHIMIE. — *Étude du coefficient d'extinction molaire des benzylalcoylcétones en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique.* Note (*) de MM. **Patrick Decock**, **Bernard Vidal** et **Pierre Goudmand**, transmise par M. Georges Champetier.

L'interaction transannulaire des chromophores non conjugués des benzylalcoylcétones rend sensible le coefficient d'extinction molaire du groupement carbonyle ($\lambda \# 286$ mμ) à l'allongement de la chaîne. Les résultats ont été interprétés en terme d'effets stériques.

Introduction. — Dans ce travail, nous avons étudié le comportement du coefficient d'extinction molaire du chromophore carbonyle ($\lambda \# 286$ mμ) des benzylalcoylcétones [préparation : ([1])] en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique. Les deux chromophores non conjugués de ces molécules étant relativement proches, nous pouvions envisager qu'une interaction éventuelle du type « transannulaire » ([2]) rendrait sensible la fonction C=O aux effets de la chaîne. Un effet transannulaire n'est possible que si la conformation stable de la molécule permet la non coplanarité des deux chromophores.

Conformation stable des benzylalcoylcétones. — La conformation stables des dérivés carbonylés aliphatiques est celle où il y a éclipse de la liaison C=O par une liaison C—H ou C—C ([3]) (*fig.* 1). L'isomère de rotation 2 est prépondérant ([4]) : la liaison C—C de la chaîne aliphatique est préférentiellement en position éclipsée par rapport au groupement C=O. Les hydrogènes intercalés entre les deux chromophores s'hyperconjuguent avec le noyau aromatique et non avec le carbonyle ([5]). Ils sont donc situés de part et d'autre du plan du benzène.

Si l'on tient compte des différentes répulsions et des barrières de rotation, la conformation qui semble la plus stable pour les benzylalcoylcétones est proche de celle décrite dans la figure 2.

Effets de type transannulaire. — La bande d'absorption à 286 mμ des benzylalcoylcétones ne peur être attribuée â une transition $n \to \pi^*$ pure. A une transition $n \to \pi^*$ interdite, ne correspondent que des valeurs faibles de ε, de l'ordre de 10 à 30. L'intensité de la transition $n \to \pi^*$ est exaltée ([6]) si les orbitales p des atomes b et c $\left(\overset{d}{C}=\overset{c}{C}-C-\overset{b}{C}=\overset{a}{O}\right)$ pointent l'une vers l'autre (condition de non coplanarité), la transition observée est un mélange de la transition interdite $n \to \pi^*$ avec une transition de transfert de charge, permise, d'un électron π de la double liaison C=C vers l'orbitale π^* du carbonyle [([7]), ([8])].

ÉVOLUTION DE ε EN FONCTION DE L'ALLONGEMENT DE LA CHAINE. — Les effets électronique qui n'interviennent que pour les premiers termes de la série ne peuvent expliquer les variations de ε. Par contre, la chaîne aliphatique peut en se repliant venir perturber l'environnement du carbonyle. Celui-ci, vu la structure bien particulière des benzylalcoylcétones, ne peut échapper à l'action mécanique à laquelle il est soumis, ce qui n'est pas le

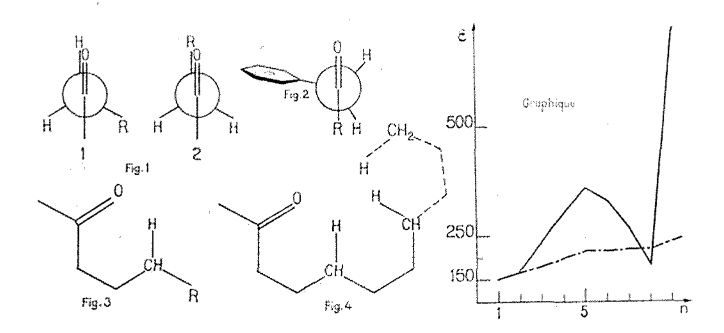


Fig. 1. — Conformations stables des dérivés carbonylés.

Fig. 2. — Conformation stable des benzylalcoylcétones.

Fig. 3. — Structure pseudocyclique des chaînes aliphatiques.
(*a*) R = H; (*b*) R = CH_3; (*c*) R = C_2H_5.

Fig. 4. — Structure pseudocyclique des chaînes aliphatiques.
Cas (*a*) de l'hexyl et (*b*) de la nonylcétone (en pointillés).

Graphique. — Variations du coefficient d'extinction molaire en fonction du nombre de carbones de la chaîne aliphatique.
Courbe en traits pleins : benzylalcoylcétones;
courbe en pointillés : méthylalcoylcétones.
(valeurs multipliées par 9,554 pour ces dernières).

cas des dialcoylcétones. Le nuage électronique du C=O est alors repoussé vers l'orbitale de transfert de charge. De plus, la chaîne perturbe la symétrie locale du groupement carbonyle et lève une partie de l'interdiction correspondant au caractère $n \to \pi^*$. Il est donc logique d'observer pour des longueurs précises de la chaîne un accroissement de ε.

Le repliement de chaîne peut s'effectuer sous forme de pseudo-cycles à six éléments [(9), (10)].

On ne relève aucun comportement particulier pour les deux premiers termes de la série. Le rapport $\varepsilon_{n+1}/\varepsilon_n$ est égal à 1,13; il est identique à celui observé pour les dialcoylcétones.

La variation de ε obtenue en passant de l'éthyl à la propylcétone est plus importante d'environ 30 % pour les cétones qui sont l'objet de notre étude que pour les dialcoylcétones : $\varepsilon_{n+1}/\varepsilon_n = 1,38$ contre 1,06. Ce compor-

tement découle de la formation d'un pseudocycle à six éléments (structure sans tension et la plus ramassée dans la cage de solvant). Un proton γ peut venir perturber l'environnement de l'oxygène (*fig.* 3 *a*).

Le coefficient d'extinction croît régulièrement pour une chaîne en C_4 et en C_5, alors qu'il varie beaucoup moins pour les dialcoylcétones. Le pseudocycle à six éléments est conservé avec rejet vers l'extérieur du groupement terminal. Néanmoins, la libre rotation encore possible permet une perturbation plus importante par les groupements méthyle et éthyle en γ (*fig.* 3 *b* et 3 *c*).

TABLEAU

Valeurs du coefficient d'extinction molaire dans le méthanol pour les benzyl-n-alcoylcétones et pour les méthyl-n-alcoylcétones obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (comportement analogue dans le cyclohexane).

	Benzylalcoylcétones		Méthylalcoylcétones	
R	ε	$\frac{\varepsilon_{n+1}}{\varepsilon_n}$	ε	$\frac{\varepsilon_{n+1}}{\varepsilon}$
Méthyl..............	150		15,7	
		1,13		1,14
Éthyl...............	170		17,9	
		1,38		1,06
Propyl..............	235		19,0	
		1,30		1,09
Butyl...............	305		20,8	
		1,18		1,09
Pentyl..............	360		22,6	
		0,92		1,00
Hexyl..............	330		22,7	
		0,80		1,01
Heptyl..............	265		23,0	
		0,72		1,00
Octyl...............	190		23,0	
		3,84		1,10
Nonyl...............	730		25,2	

Pour l'hexylcétone (*fig.* 4 *a*), un deuxième cycle peut se former, comparable aux structures « pseudodécaliniques » de Delpuech ([7a]); il stabilise loin du C=O l'élément de chaîne non inclus dans le premier cycle et élimine en partie l'influence que cet élément pouvait avoir sur l'oxygène. Le méthyle terminal loin du centre fonctionnel ne peut guère intervenir. On constate bien expérimentalement que la valeur de ε diminue pour cette cétone.

Pour l'heptylcétone, le méthyle terminal dans la conformation la plus stable est rejeté hors des cycles, comme le méthyle C_4 l'était lui aussi. Par sa libre rotation, il apporte une perturbation au niveau des hydrogènes γ avant de pouvoir atteindre l'oxygène; il détruit partiellement la structure

ordonnée de la chaîne qui apportait une gêne stérique aux environs du carbonyle et provoque la diminution de ε.

Lorsque la chaîne comporte huit carbones, ce phénomène devient beaucoup plus important du fait de la rotation d'un groupement plus volumineux non encore stabilisé en un troisième cycle. Plus exactement, l'éthyle terminal empêche la formation d'une structure ordonnée. La chaîne peut prendre une infinité de conformations sans intervenir particulièrement à proximité du carbonyle. La valeur de ε décroît pour cette cétone, elle devient même inférieure à celle relevée pour la propylcétone.

La chaîne se stabilise sous forme de trois cycles pour une longueur de neuf carbones (*fig.* 4 *b*). Ce phénomène est analogue à celui observé lorsqu'on passe de C_5 à C_6 où le sixième carbone stabilise les deux chaînons précédents (C_4 et C_5), diminuant la perturbation qu'ils provoquent. La structure à trois cycles doit avoir une grande élasticité en raison de sa longueur ce qui rend très mobile le méthyle terminal. La direction d'approche vers l'oxygène est voisine de l'axe du carbonyle par simple rotation autour de $C_6—C_7$. La perturbation est alors apportée par l'ensemble du carbone et de ses trois hydrogènes qui intervient de par sa grande mobilité avec tout le poids de la chaîne derrière lui.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) R. B. Dran, P. Decock et B. Decock-Le Reverend, Comptes rendus, 272, série C, 1972, p. 1664.
(2) H. N. Jaffe et M. Orchin, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy* J. Wiley and Sons, New York-London, 1964, p. 437-448.
(3) P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 669.
(4) J. Karabatsos et N. Hsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2864.
(5) (*a*) J. P. Roque, *Thèse*, Montpellier, 1970; (*b*) J. P. Roque et G. Lamaty, Travaux non publiés.
(6) R. C. Cookson et N. S. Wariyar, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2302.
(7) H. Labhart et G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2219.
(8) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3285.
(9) (*a*) J. J. Delpuech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1611; (*b*) *Ibid.*, p. 1616.
(10) P. Geneste, G. Lamaty et B. Vidal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2027.

Laboratoire de Physicochimie
des États excités
et des Radicaux libres,
Université des Sciences et Techniques
59-Lille-Villeneuve-d'Ascq,
Nord.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude par traceur de la pénétration du fluor dans l'émail des dents.* Note (*) de MM. **Jean Raulo, Raoul Jean** et **Guy Bouchier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

En utilisant des solutions de fluorure de sodium marquées au fluor 18, il est possible de comparer par comptage et par suite sans équivoque, la pénétration électrolytique et la pénétration topique du fluor dans l'émail des dents.

Dans un travail récent, J. A. Pouezat (1) a étudié par diffraction des rayons X et par emploi d'une microsonde électronique la pénétration du fluor dans l'émail dentaire.

Il n'a constaté aucune différence notable entre des dents traitées par application locale d'une solution fluorée et celles soumises à une électrolyse en solution fluorée. Nous avons entrepris une comparaison systématique entre les deux procédés d'application du fluor en utilisant un traceur : le fluor 18 de période 112 mn.

Ce radiofluor émet des positons qui, au contact d'électrons, s'annihilent en donnant des rayons γ de 0,511 MeV. Ceux-ci sont décelés, soit par plaques photographiques, soit par scintillateurs et compteurs (technique beaucoup plus sensible et plus précise que la précédente).

Nous avons utilisé une centaine de dents fraîchement extraites munies d'une électrode métallique plongeant dans la pulpe dentaire, dents dont la racine et le collet étaient recouverts d'une résine isolante. Il s'agissait de couples de dents symétriques d'un même sujet, en général des prémolaires supérieures, une dent était soumise à une application topique, la dent symétrique étant réservée à l'électrolyse.

Pour ces applications de fluor, nous avons utilisé des solutions aqueuses isotoniques de pH 6,9 contenant 9 ‰ de Na Cl et 2,71 % de fluorure de sodium (soit 1,23 % de fluor). L'activité de la solution était de 400 $\mu C/cm^3$. Il y avait environ un atome F_{18} pour 10^{12} atomes de F_{19} stable.

Application topique. — La dent est plongée dans la solution expérimentale pendant 4 mn. Elle est ensuite lavée à l'eau distillée 1 mn, essuyée, puis séchée. Elle est alors étudiée par autoradiographie et par comptage.

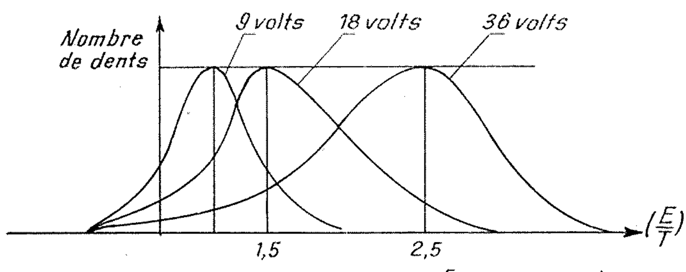
Électrolyse. — La dent plongée dans la solution expérimentale est portée également durant 4 mn à un potentiel positif. Le courant traversant la dent est mesuré.

Les résultats suivants ont été enregistrés :

Potentiels..................	1,5 V	9 V	18 V	36 V
Intensités au temps 0........	21 μA	0,16 mA	0,44 mA	0,9 mA
Intensités au temps 4 mn......	15 μA	0,11 mA	0,23 mA	0,45 mA

Les intensités indiquées sont des intensités moyennes.

L'intensité du courant d'électrolyse est fonction de la résistance électrique de la dent. Nous avons mesuré pour chaque dent sa résistance électrique, en courant alternatif, pour éviter une polarisation des dents, mesure effectuée tant pour les dents destinées aux applications topiques que pour celles réservées aux applications électrolytiques. L'ordre de grandeur de cette valeur est de 20 000 à 60 000 Ω pour des prémolaires supérieures.



Courbes de fréquence du rapport (E/T) pour 3 tensions (courbes ramenées à la même échelle)

Fig. 1

Ainsi, avec les potentiels élevés, le courant diminue très fortement avec le temps comme s'il se développait dans la dent une polarisation jouant le rôle de force contre-électromotrice. Effectivement, en court-circuitant une dent venant d'être électrolysée, nous avons constaté l'existence d'un courant inverse de dépolarisation.

Comme pour l'application topique, la dent après lavage, essuyage et séchage est passée au compteur.

Il faut noter que, pendant l'électrolyse, l'infiltration topique du fluor dans l'émail se produit également.

Compte tenu de cette remarque, l'électrolyse introduit généralement des quantités de fluor supplémentaires importantes de 10 % à plus de 300 %.

Résultats. — 1° En considérant le rapport (E/T) (E, quantité de fluor déposée par électrolyse; T, quantité de fluor déposée par application topique), (E/T) varie en fonction de la tension utilisée; nous avons obtenu les résultats suivants (en valeur moyenne pour chaque tension) :

Potentiels (V).........	1,5	9	18	36
	1,1	1,25	1,5	2,5

2° Les courbes suivantes résument les résultats trouvés sur une centaine de dents.

3° La résistance électrique de la dent semble être un facteur caractérisant sa perméabilité au fluor, appliqué tant par voie topique, que par voie électrolytique.

Électrolyse en courant inversé. — Ayant refait des électrolyses de 4 mn dans les mêmes conditions mais en portant la dent à des potentiels négatifs, nous avons vérifié que seule la pénétration topique intervenait, le rapport (E/T) était voisin de I, E étant la quantité de fluor déposée par électrolyse en courant inversé.

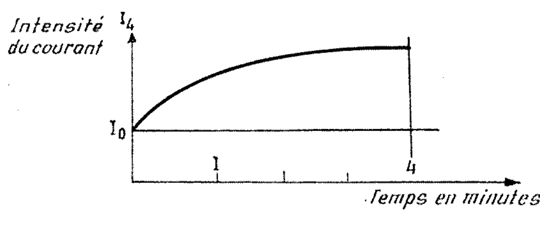


Fig. 2

Le fluor électrolytique pénétrant dans la dent se fixe et perd ses qualités ioniques. Nous avons alors songé à utiliser le courant alternatif pour éviter la polarisation de la dent et la diminution de courant, les alternances positives du courant restant seules efficaces.

Électrolyse en courant alternatif. — Ayant travaillé avec un courant alternatif de 50 Hz, sous 36 V, avec des intensités variant de 0,5 à 4 mA, selon les dents, nous avons pu mesurer des enrichissements supplémentaires en fluor de 10 à 200 % par rapport à ceux résultant de la seule application topique. En outre, le courant, loin de diminuer, tend à croître en fonction du temps.

Résultats. — 1° L'intensité du courant est une fonction croissante du temps, principalement durant la première minute d'application.

2° Le rapport (E^{∞}/T), E^{∞} étant la quantité de fluor déposée en 4 mn par le passage du courant alternatif, a varié de 1,10 à 3 pour un groupe de 20 dents.

3° Le rapport (E/E^{∞}) que nous avons établi pour un groupe de couples de dents symétriques, une dent étant soumise à une électrolyse normale, l'autre à une électrolyse avec courant alternatif, est supérieur à un.

Conclusions. — 1° La pénétration électrolytique du fluor dans l'émail dentaire est indéniable.

2° Cette pénétration est favorisée par l'emploi de courants électriques.

3° Une forme particulière de courant électrique doit être recherchée pour conjuguer l'effet électrolytique du courant continu et l'effet dépolarisant du courant alternatif sinusoïdal.

4° La perméabilité de l'émail dentaire au fluor est fonction de la résistance électrique de la dent.

(*) Séance du 3 mai 1971.

(1) *Influence d'un potentiel électrique sur la migration des ions fluor dans l'émail dentaire; étude biophysique*, par M. Jean-Albert Pouezat, Faculté de Médecine de Genève, *Revue mensuelle Suisse d'Odonto-stomatologie*, 80, n° 6, juin 1970, p. 660-681.

Département des Radioéléments,
S. P. R. A., C. E. N. S.,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la nature et le comportement sous champ électrique de couches d'oxydes superposées formées sur l'uranium par oxydation anodique sous potentiel contrôlé à* pH 13. Note (*) de MM. **Gérard Jouve, Marc Aucouturier** et **Gérard Béranger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des études précédentes sur le comportement anodique de l'uranium en milieu aqueux [(1), (2)] ont apporté les résultats suivants :

La courbe de polarisation de l'uranium en milieu NaOH 0,1 N montre l'existence d'une zone d'activité anodique à partir de — 50 mV/SCE. L'intensité du courant diminue ensuite de façon hyperbolique lorsque le potentiel augmente (1). Les cinétiques d'épaississement des couches d'oxydes formées, obtenues par une méthode interférométrique dans des conditions où la valeur du potentiel de l'échantillon est supérieure à — 50 mV/SCE, permettent de distinguer la croissance successive de deux couches d'oxyde (2). L'épaisseur du premier oxyde formé croît linéairement avec le temps. On peut par contre associer la seconde partie de la cinétique à la croissance d'une couche d'oxyde de nature différente. Une étude micrographique associée à ces expériences a permis de constater l'apparition d'une fissuration en étoile pour une durée de traitement correspondant sensiblement à la fin de la cinétique linéaire. L'évolution dans le temps de cette fissuration est reproductible pour une valeur déterminée du potentiel imposé à l'échantillon et aboutit dans son stade ultime à la « desquamation » de la couche d'oxyde superficielle (*fig.* 1).

Il est intéressant de préciser les paramètres qui jouent un rôle dans le mécanisme de la fissuration et en premier lieu de déterminer au niveau de quelle couche d'oxyde apparaissent et se développent les fissures. Dans ce but, nous avons observé au microscope électronique des répliques de surface vernis-carbone, réalisées sur des échantillons traités 50 et 100 mn à + 700 mV/SCE. La figure 2 est un exemple des micrographies obtenues qui prouvent que la fissuration intéresse la couche externe.

Un des problèmes importants à résoudre est la détermination de la nature des deux couches d'oxydes en présence à la surface de l'échantillon lors de la fissuration de la couche superficielle.

Des essais de diffraction électronique en réflexion effectués sur des échantillons ayant subi des traitements potentiostatiques d'une durée supérieure à 50 mn à 700 mV/SCE ont donné le diagramme de UO_3, $2H_2O$ (2). Afin de pouvoir confirmer que cet oxyde est le constituant de la couche externe, des expériences de diffraction par transmission furent

réalisées sur des parcelles d'oxyde arrachées mécaniquement à la surface au moyen d'un vernis. Ces expériences ont confirmé (*fig.* 3) que la couche superficielle est constituée de UO_3, $2H_2O$.

En ce qui concerne la couche sous-jacente, des résultats ont été obtenus grâce à la diffraction électronique par réflexion après des abrasions successives de la surface oxydée, au moyen d'une pâte diamantée. C'est ainsi qu'a été démontrée l'existence sous la couche de $UO_3, 2H_2O$ d'une couche d'oxyde UO_2.

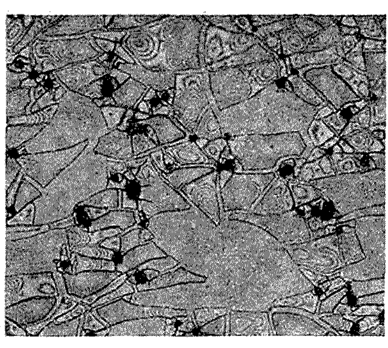


Fig. 1

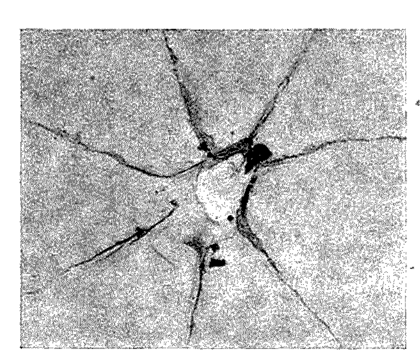


Fig. 2

Fig. 1. — Échantillon traité 400 mn au potentiel de 700 mV/SCE en milieu NaOH 0,1 N (G × 200).

Fig. 2. — Réplique vernis-carbone obtenue à partir d'un échantillon traité 100 mn à + 760 mV/SCE (G × 5 000).

Cet ensemble de résultats vient à l'appui des observations faites par la méthode interférométrique :

Après la mise sous tension de l'échantillon, l'oxyde UO_3, $2H_2O$ croît avec une cinétique linéaire. Cette croissance s'interrompt lorsque la durée des traitements potentiostatiques atteint une valeur donnée, constante pour un potentiel déterminé de l'échantillon. Simultanément l'apparition d'un second type de cinétique est attribuée à la croissance de l'oxyde UO_2. Ce phénomène est accompagné de l'apparition et de l'évolution d'une fissuration dans la couche de UO_3, $2H_2O$.

Il est donc intéressant d'aborder l'étude des propriétés de cette dernière couche afin de préciser le rôle qu'elle joue dans les mécanismes de l'oxydation. Nous avons déjà avancé, à la suite d'une étude électrochimique ([2]), l'hypothèse selon laquelle la conductibilité de la couche superficielle serait de type ionique.

Des expériences de conductibilité ont été réalisées sur des échantillons oxydés au préalable 20 mn à 700 mV/SCE, en appliquant une tension

continue entre l'uranium et la face externe de la couche d'oxyde. Le contact est réalisé, soit par une couche de nickel déposée sous vide à la surface, soit par une nappe de mercure. On enregistre l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée au système. La courbe obtenue n'obéit pas à la loi d'Ohm. Particulièrement l'intensité augmente très brutalement lorsqu'est atteint un certain seuil de tension.

Nous attribuons ce comportement à un claquage électrique de la couche d'oxyde. L'observation micrographique a confirmé cette hypothèse en

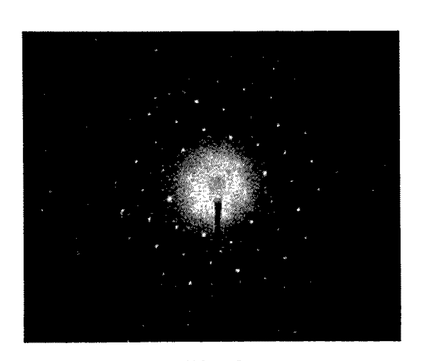


Fig. 3

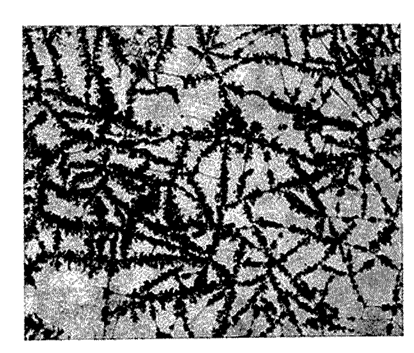


Fig. 4

Fig. 3. — Diagramme de diffraction électronique par transmission obtenu sur une parcelle d'oxyde arrachée mécaniquement à la surface d'un échantillon traité 100 mn à 700 mV/SCE.

Fig. 4. — Dépôt cathodique de cuivre réalisé sur un échantillon traité au préalable 100 mn à 700 mV/SCE (G × 200).

révélant après chaque claquage la présence de cratères dans la couche et dans quelques cas favorables d'une amorce de réticulation. Parallèlement la fissuration en étoile et la réticulation, observées lors de l'oxydation électrochimique, ont fait l'objet d'une étude expérimentale portant sur les propriétés électriques de l'interface oxyde-solution. Un dépôt cathodique de cuivre réalisé à la surface d'un échantillon préalablement oxydé jusqu'au stade de la réticulation met en évidence le rôle joué par les fissures comme le montre la figure 4. Cette micrographie obtenue sur un échantillon oxydé, puis porté cathodiquement 15 s à — 2 V/SCE, dans un bain à pH 6,8 contenant 0,5 g/l de nitrate de cuivre, montre la croissance de cristaux de cuivre à l'aplomb de la réticulation, matérialisant ainsi le caractère isolant de la couche superficielle, le caractère conducteur de l'oxyde UO_2 sous-jacent et le rôle de court-circuit électrique joué par les fissures.

Il nous reste à aborder le problème des propriétés électriques de la couche superficielle, sous l'angle quantitatif, en déterminant la valeur de la conductivité électrique. Une appréciation quantitative du comportement

électrique de la couche en courant continu associée aux paramètres électro-chimiques déjà connus devrait nous permettre une interprétation du claquage et de son rôle dans l'oxydation.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) G. JOUVE, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 598.

(2) G. JOUVE, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *J. Nucl. Mat.* (à paraître).

Laboratoire de Métallurgie,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 410-415,
91-*Orsay, Essonne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Relation entre les états de surface et les niveaux des impuretés des électrolytes solides.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle simple, constitué par une chaîne linéaire, permet l'étude des relations entre les états de surface et les niveaux des impuretés. On calcule une équation par laquelle on montre que la position dans l'échelle des énergies des niveaux des impuretés près de la surface est différente de celle de leur valeur à l'intérieur. On établit une corrélation entre la localisation des états de surface et la perturbation due aux impuretés.

Les électrolytes solides ([1]), à l'état cristallin ou amorphe, contiennent pratiquement toujours des impuretés. Celles-ci entraînent l'apparition de niveaux électroniques localisés dont l'énergie se situe en dehors des bandes permises du solide supposé parfait ([2]). D'autre part, la perturbation due

1 2 3 4 .... (j-1) j (j+1) .... (N-3) (N-2) (N-1) N

A' B A B B C B B A B A'

à la surface du solide modifie la structure de bande d'un cristal supposé infini. Les investigations théoriques des états de surface sont nombreuses et ont été formulées pour divers types de déformation de la surface [([3]), ([4]), ([5])].

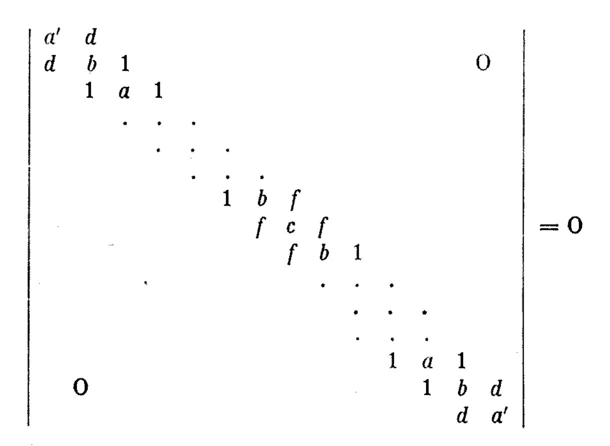
Dans un solide réel, comportant des impuretés et délimité par une certaine surface, il semble intéressant d'étudier l'effet simultané de ces deux types de perturbations. En particulier, on peut examiner l'influence de la surface sur les niveaux localisés relatifs aux impuretés situées au sein du solide. Ce problème a été étudié dans le cas de semi-conducteurs dopés, les niveaux localisés étant situés près de la surface ([6]). Réciproquement, l'interaction entre les impuretés et les états de surface est intéressante à mettre en évidence. On se propose, en particulier, d'étudier l'influence des impuretés sur le degré de localisation des densités de charge associées aux états de surface localisés.

Le modèle que l'on considère pour une telle étude consiste en une chaîne linéaire finie comportant N atomes de deux types, A et B, disposés alternativement le long de la chaîne (*fig.*). Les impuretés sont des atomes C remplaçant, de façon aléatoire, les atomes A. Les atomes des extrémités de la chaîne sont situés à des positions correspondant à une déformation de la surface. Les calculs réalisés sur ce modèle utilisent la méthode LCAO, en ne considérant que les interactions entre les atomes voisins les plus proches. On appelle respectivement α, β et S les intégrales coulombiennes, de résonance et de recouvrement. Les indices A, B et C se rapportent aux atomes correspondants, situés à l'intérieur de la chaîne; les indices A'

et B′ à ceux situés en surface. L'énergie d'un électron est notée E. On utilise les quantités ainsi définies :

$$k = \beta_{AB} - ES_{AB}, \qquad ka = \alpha_A - E, \qquad kb = \alpha_B - E,$$
$$kc = \alpha_C - E, \qquad ka' = \alpha_{A'} - E, \qquad kd = \beta_{A'B} - ES_{A'B}, \qquad kf = \beta_{BC} - ES_{BC}.$$

Dans le cas d'une chaîne régulière, l'équation séculaire s'écrit :



Le développement de ce déterminant conduit à une équation donnant les énergies de surface. La discussion des racines de cette équation montre que, même dans le cas où l'on considère une seule impureté, celle-ci modifie les états de surface ainsi que leur localisation. D'autre part, les niveaux des impuretés près de la surface sont différents de leur valeur au milieu de la chaîne ou peuvent être, éventuellement, délocalisés, ce qui est en accord avec les travaux précédents de Gerlach (6). Dans le cas où la perturbation due à une impureté s'ajoute à la perturbation due à la surface, les états de surface sont de moins en moins localisés lorsque l'impureté devient plus proche de la surface, ou lorsque l'impureté engendre une perturbation plus importante. On observe cette influence sur le degré de localisation même dans le cas où l'impureté se trouve relativement loin de la surface. Par contre, la perturbation due à ces impuretés ne modifie pratiquement pas le critère d'existence des états de surface localisés.

(*) Séance du 21 juin 1971.
(1) J. Hladik, *Solid State Electrochemistry*, Academic Press (sous presse).
(2) G. F. Koster et J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1167.
(3) M. Steslicka, *Surface Science*, 19, 1970, p. 318.
(4) J. Koutecky, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 13.
(5) P. Phariseau, *Physica*, 26, 1960, p. 1192.
(6) E. Gerlach, *Surface Science*, 13, 1969, p. 446.

Faculté des Sciences,
Département de Physique,
Dakar, Sénégal.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la force ionique sur la nature partiellement cinétique du courant de réduction polarographique de l'ion paramolybdate.* Note (*) de MM. **Philippe Lagrange** et **Jean-Paul Schwing**, transmise par M[lle] Marguerite Perey.

Le courant de réduction polarographique de l'ion paramolybdate présente un certain caractère cinétique en milieu non tamponné. Les résultats de l'étude de la cinétique de la décondensation des ions paramolybdates par les ions hydroxyles permettent de rendre compte de ce caractère ainsi que de son évolution avec la force ionique.

En milieu de force ionique μ (NaCl), comprise entre 1 et 4 M, l'acidification de l'ion molybdate neutre, MoO_4^{2-}, débute par la réaction quasi totale de formation du seul isopolyanion paramolybdate, $Mo_7O_{24}^{6-}$, à condition de limiter l'acidité x (nombre d'ion-grammes H^+ ajoutés à un ion-gramme MoO_4^{2-}) à une valeur inférieure ou égale à 0,80 [(1), (2)].

L'étude polarographique des solutions molybdiques définies par

$$0 < x \leqq 0,80 \qquad \text{et} \qquad 1 \leqq \mu \leqq 4,$$

correspondant donc à la seule réduction de l'ion paramolybdate (l'ion molybdate neutre n'étant pas réductible en polarographie), a montré [(3), (4), (5)] l'existence de deux paliers de réduction à — 0,80 et — 1,25 V par rapport à l'électrode de référence Ag-AgCl/NaCl 3 M. Au potentiel de — 1,25 V, la réduction s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. Nous avons plus particulièrement étudié la réduction polarographique de l'ion paramolybdate à — 0,80 V qui obéit à l'équation globale de réaction :

$$Mo_7O_{24}^{6-} + 14\,e + 20\,H^+ + 4\,H_2O \rightarrow 7\,(MoO_2, 2\,H_2O). \tag{1}$$

Le produit de réduction MoO_2, 2 H_2O se dépose à la surface du mercure et possède des propriétés semi-conductrices.

Nous nous proposons de montrer qu'à l'étape de transfert électronique est associée une étape chimique dont la vitesse règle, en partie, le courant polarographique de l'ion paramolybdate, à — 0,80 V, en milieu non tamponné.

On sait que, pour un processus limité par la diffusion :

$$i = \text{Cte}.P^{\frac{1}{2}},$$

où i représente l'intensité du courant polarographique et P la pression hydrostatique du mercure mesurée entre la surface du mercure dans le réservoir et l'extrémité inférieure du capillaire, corrigée de la tension interfaciale sur la goutte. Par contre, dans le cas d'un processus limité totalement par une réaction chimique, le courant polarographique est indépendant de la pression de mercure.

Deux séries d'expériences ont été réalisées avec des solutions tamponnées et non tamponnées d'ions paramolybdate pour deux hauteurs de mercure : 50 et 27 cm.

En tenant compte de la correction de pression de mercure, due à la tension interfaciale (1,5 cm de mercure), le rapport r des racines carrées des pressions effectives de mercure est égal à

$$r = \sqrt{\frac{50-1,5}{27-1,5}} = 1,38.$$

Le rapport r' des courants polarographiques mesurés aux deux hauteurs de mercure doit être égal au rapport r, dans le cas d'un processus de diffusion pure. Au contraire, pour un processus limité par une étape chimique r' doit se rapprocher de 1.

Les résultats expérimentaux concernant des solutions d'ions paramolybdate en présence ou en absence d'un tampon (acide acétique-ion acétate) sont reportés au tableau.

Nous constatons au tableau que :

— le courant polarographique mesuré à — 0,80 V est beaucoup plus faible dans le cas des solutions non tamponnées que dans celui des solutions tamponnées;

— le rapport r' dans le cas des solutions tamponnées est très voisin de $r = 1,38$, c'est-à-dire que le courant polarographique n'est limité que par la diffusion des ions Mo (VI) vers l'électrode;

— le rapport r' dans le cas des solutions non tamponnées est inférieur à 1,38 et par conséquent le courant est de nature partiellement cinétique, son caractère cinétique s'affirmant lorsque la concentration de l'électrolyte support augmente.

TABLEAU

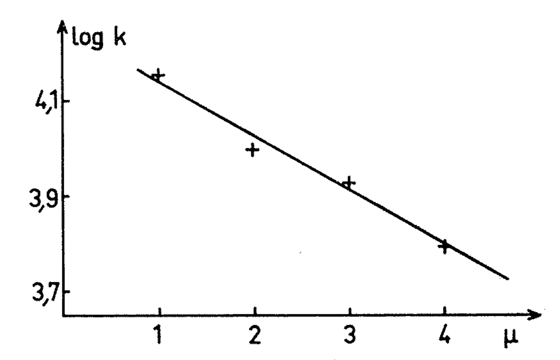
Influence de la pression de mercure sur les hauteurs de vague mesurées à — 0,80 V
Le pH des solutions tamponnées de Mo (VI)
a été ajusté à celui des solution non tamponnées

	Mo (VI) $c = 0,005$ atg Mo/l, $x = 0,80$ sans tampon			Mo (VI) $c = 0,005$ atg Mo/l avec tampon acétate (0,04 M)		
NaCl	i_{50} (μA)	i_{27} (μA)	r'	i_{50} (μA)	i_{27} (μA)	r'
1.......	7,800	5,800	1,34	56,00	41,00	1,37
2.......	6,750	5,100	1,32	50,75	37,00	1,37
3.......	5,475	4,225	1,30	46,50	34,00	1,37
4.......	4,675	3,650	1,28	42,00	30,50	1,38

Étant donné qu'en milieu tamponné, le courant polarographique présente les caractéristiques d'un courant de diffusion pur, il est vraisemblable que le caractère partiellement cinétique du courant polarographique, en

milieu non tamponné, est lié à la concentration des ions H^+ à la surface même de l'électrode où la réduction de $Mo_7O_{24}^{6-}$ en MoO_2, 2 H_2O se fait avec consommation d'ions H^+ selon la réaction globale ([1]).

La concentration des ions H^+ est liée, par le produit ionique de l'eau, à celle des ions OH^-. Par ailleurs, la concentration des ions OH^-, à la



Variation du logarithme de la constante de vitesse k de la décondensation des ions $Mo_7O_{24}^{6-}$ par OH^- en fonction de la force ionique μ.

surface de l'électrode, dépendra elle-même de la cinétique de décondensation de $Mo_7O_{24}^{6-}$ selon

(2) $$Mo_7O_{24}^{6-} + 8\ OH^- \rightarrow 7\ MoO_4^{2-} + 4\ H_2O.$$

Or nous avons déjà étudié ([6]) la cinétique de cette réaction, en milieu homogène, par la méthode du flux stoppé. Nous avons trouvé qu'elle est d'ordre 2 (un par rapport à $Mo_7O_{24}^{6-}$ et un par rapport à OH^-) et que la constante de vitesse diminue quand la force ionique augmente (*fig.*).

La valeur élevée de la constante de vitesse de la réaction de décondensation de l'ion paramolybdate par OH^-, laisse supposer que cette réaction se manifeste, en polarographie, dans une couche réactionnelle de très faible épaisseur, localisée à proximité immédiate de la surface du mercure. Nous avons vérifié expérimentalement cette hypothèse par introduction d'un indicateur coloré, le bleu de bromothymol (pK $\sim$ 7) en solution. L'observation de la surface du mercure est faite au microscope. Nous avons pu conclure de ces expériences que les ions OH^- libérés par la réduction électrochimique de $Mo_7O_{24}^{6-}$, en milieu non tamponné, sont consommés dans une région très voisine de la cathode, en décondensant une partie des ions $Mo_7O_{24}^{6-}$ diffusant vers cette électrode. L'épaisseur de cette couche réactionnelle est notablement plus faible que la couche de diffusion des ions $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Le ralentissement de la réaction de décondensation de $Mo_7O_{24}^{6-}$ quand la force ionique croît (*fig.*) rend bien compte de l'accroissement du caractère cinétique du courant de réduction polarographique de $Mo_7O_{24}^{6-}$ avec la force ionique.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) J.-P. Schwing, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 508.
(2) M. Haeringer et J. P. Schwing, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 708.
(3) J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4018.
(4) P. Lagrange et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 848.
(5) P. Lagrange et J. P. Schwing, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 536.
(6) P. Lagrange et J. P. Schwing, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1340.

Institut de Chimie de Strasbourg,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique de quelques dérivés possédant l'enchaînement* $\underset{\underset{\mathrm{O}}{\Vert}}{-\mathrm{C}}-\underset{\underset{\underset{|}{\mathrm{N}}}{\Vert}}{\mathrm{C}}-$ *ou* $\underset{\underset{\underset{|}{\mathrm{N}}}{\Vert}}{-\mathrm{C}}-\underset{\underset{\underset{|}{\mathrm{N}}}{\Vert}}{\mathrm{C}}-$. Note (*) de M. **Joseph Armand**, Mme **Line Boulares** et M. **Jean Pinson**, transmise par M. Georges Champetier.

Il a été montré précédemment (¹) que les mono-imines d'α-dicétones sont réduites électrochimiquement en milieu hydroorganique selon

$$\text{(A)}\quad R_1-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-\underset{\underset{N-R_2}{\Vert}}{C}-R_1+2\,e^-+2\,H^+ \rightleftharpoons R_1-\underset{\underset{HO}{|}}{C}=\underset{\underset{NHR_2}{|}}{C}-R_1 \xrightarrow{k_1} R_1-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{NHR_2}{|}}{C}}-R_1$$

D'autre part, il est connu (²) que la réduction électrochimique des α-diimines conduit à des ènes-diamines qui peuvent se réarranger ultérieurement en amine-imine :

$$\text{(B)}\quad R_1-\underset{\underset{R_2N}{\Vert}}{C}-\underset{\underset{NR_2}{\Vert}}{C}-R_1+2\,e^-+2\,H^+ \rightleftharpoons R_1-\underset{\underset{R_2NH}{|}}{C}=\underset{\underset{HNR_2}{|}}{C}-R_1 \xrightarrow{k_2} R_1-\underset{\underset{R_2N}{\Vert}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{NHR_2}{|}}{C}}-R_1$$

Nous avons examiné le comportement de dérivés du type

$$R_1COC(=N-NH-R_3)R_2 \quad \text{et} \quad R_1C(=N-NH-R_3)C(=N-NHR_3)R_2.$$

En effet, en milieu acide, les hydrazones, semi-carbazones, phénylhydrazones de cétones simples, sont généralement réduites selon le schéma (³) :

$$\text{(C)}\quad R_1-C(=N-NHR_3)R_2+4\,e^-+4\,H^+ \rightarrow R_1-CH(NH_2)R_2+R_3NH_2$$

et il était intéressant de savoir si les composés se réduisaient selon le schéma (C), ou selon un mécanisme propre au système conjugué, par exemple analogue à (A) ou (B).

A. Monosemicarbazones d'α-dicétones. — 1° La monosemicarbazone du benzile $C_6H_5COC(=NNHCONH_2)C_6H_5$ **1** (F 175°) présente entre pH 1 et 7 une seule vague de hauteur sensiblement constante et de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau). Une électrolyse en solution diluée (E = — 0,90 V; CH_3OH 50 %; pH 4,52; $C = 2.10^{-3}$ M) consomme environ 2 électrons par molécule. A la fin de l'électrolyse, la solution présente une vague catho-

dique ($E_{1/2} = -1,08$ V) de hauteur voisine de la vague cathodique de **1**. Une électrolyse préparative dans des conditions analogues permet d'obtenir $C_6H_5COCH(NHNHCONH_2)C_6H_5$ **2**, F 130° (C_2H_5OH), Rdt 70 %. **2** présente en solution une vague cathodique identique à celle observée à la fin de l'électrolyse en solution diluée de **1**. Comme la vague cathodique de **2** est absente sur le polarogramme de **1**, on en déduit que **1** est réduit selon un processus biélectronique en un dérivé **1'** qui se réarrange rapidement en **2**. Par voltamétrie cyclique à balayage linéaire de tension, effectuée sur goutte pendante ($C = 10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %; pH 4,95; $v = 0,5$ V.s^{-1}) on observe à l'aller un pic cathodique $E_c = -0,88$ V et au retour un pic anodique $E_a = -0,14$ V (*ic/ia* = 1,6) ce qui montre que **1'** est aisément oxydable.

Les résultats ci-dessus qui rappellent ceux obtenus avec les α-cétoimines permettent de proposer le mécanisme de réduction suivant :

$$C_6H_5C(=O)-C(=N-NHCONH_2)-C_6H_5 + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftharpoons C_6H_5-C(OH)=C(NH-NH-CONH_2)-C_6H_5$$

$$\xrightarrow{k_3} C_6H_5-C(=O)-CH(NHNHCONH_2)-C_6H_5$$

Ce schéma est différent de celui proposé récemment par Fleet et Jee ([4]). En effet, ces auteurs avaient supposé que le produit final de réduction était non pas **2** mais l'imine $C_6H_5COC(=NH)C_6H_5$.

2° La monosemicarbazone de la phényl-1 butanedione-1.2,

$C_6H_5COC(=NNHCONH_2)C_2H_5$ **3** (F 167°)

présente entre pH 5 et 7 une seule vague cathodique de hauteur voisine de celle de **1** et de $E_{1/2}$ légèrement plus négatif (tableau). Les électrolyses en solutions diluées et la voltamétrie cyclique donnent des résultats analogues à ceux de **1**. Les électrolyses préparatives permettent d'isoler $C_6H_5COCH(NHNHCONH_2)C_2H_5$ **4**, F 178° (C_2H_5OH) (Rdt 65 %).

TABLEAU

Potentiels de demi-vague (volts/ECS), CH_3OH 50 %

Composé	pH 1,5	2,9	4,9	7,0
1	—0,37	—0,50	—0,71	—0,88
3	–	–	—0,78	—1,03
5	—0,70	—0,88	—1,06	—1,28
6	-	—0,44	—0,55	—0,78
7	—0,45	—0,56	—0,68	—0,84
8	—0,57	—0,78	—0,95	—1,05

3° La monosemicarbazone du diacétyle $CH_3COC(=NNHCONH_2)CH_3$ **5** présente un comportement voisin de ceux de **1** et **3** (polarographie, électrolyses, voltamétrie cyclique).

En résumé, les semi-carbazones étudiées, dérivant d'une α-dicétone aromatique, aliphatique ou mixte, sont réduites électrochimiquement en milieu acide selon un mécanisme propre au système conjugué $-COC(=NNHCONH_2)-$; les résultats permettent d'envisager la réduction en un ènehydrazinol qui se réarrange rapidement :

$$R_1\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{N-NHCONH_2}{\|}}{C}-R_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows R_1-\underset{\underset{HO}{|}}{C}=\underset{\underset{NHNHCONH_2}{|}}{C}-R_2 \overset{k_4}{\rightarrow} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NHNHCONH_2}{|}}{CH}-R_2$$

La réduction électrochimique permet d'obtenir des α-cétohydrazines non décrites jusque-là et difficiles à préparer par réduction chimique, puisqu'elles sont elles-même facilement réductibles.

B. Hydrazone et phénylhydrazone du benzile. — La monohydrazone $C_6H_5COC(=NNH_2)C_6H_5$ **6** (F 150° déc.) présente entre pH 1 et 7 une première vague de hauteur sensiblement égale au double de celle de **1** et de $E_{1/2}$ voisins (*voir* tableau). Elle est suivie d'une deuxième vague attribuée à la désylamine $C_6H_5COCH(NH_2)C_6H_5$ (*voir* plus bas) et dont la hauteur est à certains pH nettement inférieure à la vague de la désylamine polarographiée dans les mêmes conditions. Une électrolyse en solution diluée au niveau du premier palier ($C = 2.10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %; pH 5,2; $E = -1{,}0$ V) consomme 4 électrons par molécule; à la fin de l'électrolyse la solution présente une vague cathodique semblable à celle de la désylamine.

Une électrolyse préparative effectuée dans des conditions voisines consomme également 4 électrons par molécule et permet d'isoler de la désoxybenzoïne (Rdt 20 %) et de la désylamine (Rdt 40 %) isolée sous forme de chlorhydrate. La monophénylhydrazone $C_6H_5COC(=NNHC_6H_5)C_6H_5$ **7** (F 128°) présente entre pH 1 et 7 un comportement polarographique voisin de celui de **6**, les $E_{1/2}$ de la première vague étant un peu plus négatifs (tableau). Les électrolyses en solution diluée effectuées au niveau du premier palier confirment qu'il s'agit d'un processus à $4\,e^-$. Une électrolyse préparative à pH 5,4 fournit après passage de 4,7 électrons par molécule de la désoxybenzoïne (Rdt 10 %) et de la désylamine (Rdt 20 %) isolée sous forme de chlorhydrate.

Nous proposons le schéma ci-dessous pour expliquer l'obtention de la désylamine :

(D) $$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NNHR_1}{\|}}{C}-C_6H_5 + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-C_6H_5 + R_1HN_2$$

(E) $$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-C_6H_5 + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows C_6H_5-\underset{\underset{HO}{|}}{C}=\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-C_6H_5 \overset{k_5}{\rightarrow} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-C_6H_5$$

En effet, Lund ([3]) a montré que le schéma global (C) pouvait être décomposé en deux étapes biélectroniques, la première correspondant à l'hydrogénolyse de la liaison =N—N< pour conduire à l'imine R_1C (=NH) R_2; dans notre cas on est conduit à une α-cétoimine qui est réduite selon (A). La hauteur de la deuxième vague des polarogrammes de **6** et **7** dépend donc de k_5 ce qui explique qu'elle soit inférieure à celle de la désylamine polarographiée dans les mêmes conditions.

Conclusion. — Les résultats obtenus montrent que les dérivés du type R_1—C(=O)—C(=NNHR$_3$)—R_2 sont susceptibles d'être réduits électrochimiquement selon deux mécanismes : il peut y avoir hydrogénolyse de la liaison =N—NH— ou réduction de la liaison >C=N— ; dans ce dernier cas, on observe alors un mécanisme de réduction propre au système conjugué —CO—C (=N—)— et on isole des α-cétohydrazines avec un bon rendement. La dihydrazone dont l'étude se poursuit ainsi que celle de composés du même type paraît être réduite selon le premier mécanisme ci-dessus et non selon un mécanisme propre au système conjugué —C (=N—) C (=N—)— comme les α-diimines ([2]).

Nous continuons actuellement cette étude, en particulier sur d'autres dérivés du type R_1COC (=N—NHR$_3$) R_2 afin de préciser ce qui dans la nature de R_3 oriente la réduction vers l'un ou l'autre mécanisme; dans le même but une étude en milieu aprotique a été entreprise.

(*) Séance du 28 juin 1971.

([1]) J. Armand, L. Boulares, J. Pinson et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1918,

([2]) J. Pinson et J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1764.

([3]) H. Lund, *The Chemistry of the carbon nitrogen double bond*, Édité par Paul Pataï, Intersciences Publishers, 1970, p. 505.

([4]) B. Fleet et R. D. Jee, *J. Electroanalytical Chem.*, 25, 1970, p. 289.

Laboratoire de Chimie IV
et Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect structural de la dézincification des alliages* Al-Zn *à* 11 % de *zinc*. Note (*) de Mme **Françoise Jonard-Guérin**, MM. **Gilbert Frade** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par microscopie électronique en transmission, nous avons étudié le processus de dézincification des alliages Al-Zn à 11 % de zinc et montré que le départ du zinc provoque des modifications structurales telles que la création de boucles et de dislocations qui résultent principalement de la sursaturation en lacunes consécutive à l'évaporation du zinc. Le comportement des alliages Al-Zn est comparé à celui des laitons α dézincifiés dans les mêmes conditions expérimentales.

L'étude de la cinétique de dézincification par évaporation sous vide d'alliages Al-Zn (1) a montré que le départ du zinc est régi non seulement par la diffusion en volume du zinc, mais aussi par sa diffusion à l'aplomb des joints de grains et des sous-joints; d'autre part, lors de ce phénomène, la structure initiale est modifiée et il apparaît dans les échantillons une polygonisation, observable à l'échelle du microscope optique, qui agit à son tour sur la cinétique de dézincification en accélérant l'évaporation du zinc. Les résultats de cinétique sont assez comparables à ceux obtenus lors de la dézincification d'alliages Cu-Zn (2); cependant, dans les Al-Zn contrairement aux laitons α, la dézincification ne s'accompagne pas de porosité observable au microscope optique. Pourtant, dans ces deux sortes d'alliages, le zinc diffuse plus vite que l'aluminium ou le cuivre [(3), (4)] et par conséquent, il existe un effet Kirkendall très marqué qui crée une sursaturation en lacunes dans la zone de diffusion.

Afin d'expliquer l'origine des modifications structurales et de comprendre le mécanisme d'élimination des lacunes en sursaturation, différent semble-t-il dans les Al-Zn et les laitons α, nous avons entrepris l'étude par miscroscopie électronique en transmission du processus de dézincification des alliages Al-Zn à 11 % en poids de zinc.

Pour cela, nous avons préparé des échantillons recristallisés de 3/10 de millimètre d'épaisseur qui sont dézincifiés dans une installation sous vide dynamique de 2.10^{-6} Torr à des températures variant entre 450 et 550°C, comprises dans le domaine de solution solide des alliages étudiés.

Après ces traitements, les échantillons sont amincis par polissage électrolytique pour permettre leur examen au microscope électronique.

Dès les premières heures de dézincification, le départ du zinc s'accompagne de l'apparition de dislocations qui se multiplient rapidement comme lors d'une déformation plastique importante; nous observons (*fig.* 1) des enchevêtrements complexes de dislocations qui sont répartis dans les échantillons de façon assez hétérogène; nous devons noter également la présence de boucles de lacunes au voisinage des dislocations.

Pour des traitements d'évaporation plus prolongés, soit 15 h à 510°C, les lames présentent une densité plus faible de défauts; les dislocations sont disposées généralement en parois mieux organisées (*fig.* 2) et nous constatons la disparition des boucles de lacunes.

Lorsque la dézincification est plus importante, soit 25 h à 510°C, nous observons la formation de sous-joints (*fig.* 3) et les lames présentent alors une structure polygonisée comparable à celle observée à l'échelle du microscope optique.





Fig. 1. — Enchevêtrements de dislocations et boucles de lacunes dans un échantillon dézincifié 5 h à 510°C (G × 60 000).

Fig. 2. — Aspect de dislocations au cours de leur réarrangement dans un échantillon dézincifié 15 h à 510°C (G × 60 000).

Par ailleurs, même à l'échelle du microscope électronique nous n'avons pas observé de porosité de dézincification, contrairement au cas des laitons α, quelles que soient la température et la durée du traitement d'évaporation.

Cette étude réalisée sur des échantillons relativement épais est intéressante puisqu'elle donne une image représentative des modifications de structure de l'alliage à l'état massif; cependant, la méthode ne permet pas de suivre « en continu » l'évolution systématique des transformations structurales.

Pour compléter cette étude, nous avons dézincifié des lames minces en platine chauffante dans le microscope électronique lui-même.

Dès le début de la dézincification, les figures d'évaporation apparaissent à la surface des lames comme sur les échantillons massifs observés au microscope optique. Ces figures sont relatives au phénomène d'évaporation

superficielle et ne doivent en aucun cas être confondues avec les pores formés dans le volume même des échantillons par condensation des lacunes, comme cela a pu être affirmé par certains auteurs ([5]). Simultanément, des dislocations apparaissent; elles se multiplient et évoluent très rapidement tandis que l'évaporation se poursuit. La mince couche d'oxyde présente à la surface des lames nous a permis de suivre le mouvement des dislocations au cours de leur évolution. Nous avons ainsi observé, d'une part le déplacement des dislocations dans leur plan de glissement, d'autre part





Fig. 3. — Exemple d'un sous-joint de polygonisation observé dans un échantillon dézincifié 25 h à 510°C (G × 35 000).

Fig. 4. — Parcours très tourmentés de dislocations observés sur une lame mince dézincifiée en platine chauffante (G × 30 000).

leur mouvement hors de ces plans; les traces de glissement ne sont plus rectilignes mais présentent alors de nombreuses marches. La succession de glissements et de montées permet d'observer des parcours de dislocations très tourmentés (*fig.* 4) et conduit très souvent à des empilements de dislocations.

En outre, la dézincification, lorsqu'elle est poussée assez loin sur les lames minces, provoque aussi un déplacement des joints de grains et la recristallisation de certaines portions des échantillons.

Il résulte de ces observations, que la dézincification des alliages Al-Zn introduit de nombreuses dislocations et des boucles dont la densité et la répartition évoluent au cours du phénomène vers une polygonisation macroscopique. Ces modifications résultent de l'effet Kirkendall consécutif à l'évaporation du zinc qui provoque une sursaturation de lacunes. Celles-ci s'éliminent sur les dislocations qu'elles font ainsi monter et se multiplier

par un mécanisme du type Bardeen et Herring (6). Lorsque le phénomène se poursuit, les dislocations introduites par la dézincification se réarrangent en parois de polygonisation pour diminuer l'énergie potentielle des cristaux car elles ne sont plus nécessaires pour accommoder soit des variations de contraintes et de paramètre, soit une sursaturation de lacunes.

Ces modifications structurales sont à rapprocher de celles observées sur les laitons α (2); cependant les dislocations se réarrangent en microcellules dans les alliages Cu-Zn et en polygonisation macroscopique dans les Al-Zn. Cette différence de comportement ainsi que l'absence de pores de dézincification remarquée dans notre étude sont sans doute dues à la possibilité qu'ont les lacunes de former des boucles et de s'éliminer très vite sur les dislocations qui peuvent monter beaucoup plus facilement que dans les alliages Cu-Zn à cause de l'énergie de défaut d'empilement beaucoup plus élevé dans les Al-Zn. Par conséquent, la sursaturation n'atteint pas dans ces alliages un niveau suffisant pour provoquer la germination de pores et *a fortiori* leur croissance.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) F. Guérin, G. Frade et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 64, n° 9, 1968, p. 685.

(2) G. Frade, *Thèse*, Paris, 1967.

(3) J. E. Hilliard, B. L. Averbach et M. Cochen, *Acta Met.*, 7, n° 2, 1959, p. 86; T. G. Stoebe, R. D. Gulliver II, J. O. Ogurtani et M. A. Huggins, *Ibid.*, 13, n° 7, 1965, p. 701.

(4) A. D. Smigelskas et E. O. Kirkendall, *Trans. A. I. M. E.*, 171, 1947, p. 130.

(5) R. S. Bokshteyn, S. Z. Bokshteyn, D. A. Guinashvili, T. I. Godkova et S. T. Kishkin (Moscow), *Russian Metallurgy*, 5, 1967, p. 43.

(6) J. Bardeen et C. Herring, *A. S. M. Seminar on Atom Movements*, Cleveland, Ohio, 1951, p. 87.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78,
Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris*, 6e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Écrouissages critiques de recristallisation de monocristaux orientés de niobium, molybdène et tungstène déformés par compression.* Note (*) de MM. **André Kobylanski**, **Jacques Lévy** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les notions d'écrouissages critiques de germination et de croissance, mises en évidence par des expériences sur l'aluminium, sont également valables pour les métaux réfractaires cubiques centrés dans certaines conditions : bien distincts pour le niobium (et vraisemblablement pour le tantale) ces taux d'écrouissage sont pratiquement confondus pour le tungstène et le molybdène; ces deux métaux ne recristallisent pas, dans les conditions de nos expériences, après compression le long de l'axe [001].

L'existence de deux taux d'écrouissage critique a été montrée précédemment sur des monocristaux orientés d'aluminium déformés par traction [(1), (2)]. L'écrouissage critique de migration E_M est atteint lorsque des germes parasites, introduits par amorçage, peuvent croître aux dépens de la matrice écrouie; l'écrouissage critique de germination E_G correspond à la recristallisation en l'absence de tout germe parasite. Il s'agit ici de voir si ces notions, mises en évidence sur des métaux cubiques à faces centrées, existent aussi sur les métaux cubiques centrés; l'étude a porté sur trois métaux de ce dernier type, le niobium, le molybdène et le tungstène.

Des monocristaux orientés d'axes [001], [011] ou [111], de forme cylindrique et de diamètre 4 à 5 mm, ont été préparés par la méthode de la zone fondue flottante dans un four à bombardement d'électrons (3). Des échantillons de 5 mm de hauteur ont été découpés, puis comprimés à la température ambiante suivant l'axe du cylindre. Les surfaces planes en contact avec la machine d'essai étaient graissées au bisulfure de molybdène ou revêtues de téflon pour permettre une déformation aussi homogène que possible; les échantillons ont été recuits à une température de 0,6 à 0,8 T_f (T_f étant la température absolue de fusion); on a utilisé, pour ce faire, un four à résistances de molybdène (température maximale : 1800°C) ou le four à bombardement électronique de préparation des monocristaux en plaçant l'échantillon dans une nacelle de tungstène ou de molybdène. Pour la détermination de l'écrouissage critique de migration E_M, une empreinte de dureté Vickers était effectuée après compression pour provoquer localement la formation de germes.

Les échantillons ont été examinés après recuit en microscopie optique et par diffraction des rayons X. L'écrouissage est donné par l'expression

$$E = \frac{h_0 - h}{h_0} \times 100\ \%,$$

où h_0 et h désignent les hauteurs avant et après déformation.

Nous décrivons successivement les résultats obtenus sur le niobium d'une part, le molybdène et le tungstène d'autre part.

Le comportement du niobium est tout à fait analogue à celui de l'aluminium ([2]). On peut distinguer nettement E_M et E_G (E_M a été mesuré en appliquant, après compression, une empreinte de dureté sous une charge de 2 daN). Les valeurs expérimentales apparaissent dans le tableau ci-après qui montre l'influence de l'orientation.

Axe......	[001]	[011]	[111]
E_M (%)...............	21	15	15
E_G (%)...............	50	35 à 40	43 à 48

Quelques essais sur monocristaux non orientés de tantale suggèrent que ce métal a un comportement analogue au niobium.

Au contraire, le molybdène et le tungstène évoluent de manière sensiblement différente. Aucune recristallisation ne peut être obtenue dans la zone centrale de l'échantillon après compression le long de l'axe [001], même pour des écrouissages allant jusqu'à 80 %, après amorçage par empreinte de dureté sous 40 daN sur les faces (001) et maintien pendant 15 h à 1 800°C. Après déformation, les rayons X montrent que l'orientation de la partie centrale de l'échantillon n'a pas changé : sur les bords toutefois, une zone à texture de déformation (112) [111] a été observée et donne lieu à une recristallisation limitée. Si l'amorçage est effectué sur des plans (011), des germes apparaissent quelquefois autour de l'empreinte, mais ne semblent pas croître dans la matrice écrouie. Ces phénomènes ont déjà été mentionnés dans des études sur la recristallisation après laminage de monocristaux orientés de molybdène d'axe [001] ([5]).

Dans nos essais, le molybdène a conservé sa ductilité même pour de très fortes déformations, alors que des microfissures de clivage sur les plans { 001 } apparaissent sur les échantillons de tungstène à partir d'un écrouissage de 40 %.

Après compression suivant [011] et [111], la recristallisation se produit à partir d'un taux de 40 à 50 % pour le molybdène et de 30 % pour le tungstène. Il n'est toutefois pas possible de distinguer un écrouissage critique de croissance et un écrouissage critique de migration : pour que les germes parasites puissent croître, il faut une déformation telle que l'échantillon recristallise déjà sans amorçage.

Le tableau suivant résume les résultats de nos expériences :

	Axe.................	[001]	[011]	[111]
Niobium	E_M (%).............	21	15	15
	E_G (%).............	50	35 à 40	43 à 48
Molybdène	E_M (%).............	?	40 à 50	40 à 50
	E_G (%).............	?	40 à 50	40 à 50
Tungstène	E_M (%).............	?	30	30
	E_G (%).............	?	30	30

Il ressort donc des expériences décrites plus haut que les phénomènes accompagnant la recristallisation du niobium (et vraisemblablement du tantale) d'une part, du molybdène et du tungstène d'autre part, sont très différents. Si le niobium se comporte de manière analogue à l'aluminium, il n'en est pas de même des deux derniers métaux : ceux-ci ne recristallisent jamais dans les conditions de nos expériences lorsqu'ils sont comprimés suivant [001]. Par déformation suivant d'autres axes, les deux taux d'écrouissage critiques E_M et E_G ne peuvent être distingués. Nous tenterons ultérieurement d'analyser les mécanismes qui gouvernent ces phénomènes.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) A. Hamelin et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1996.

(2) A. Kobylanski, J. Lévy et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 60, 1968, p. 85.

(3) A. Kobylanski, F. Guise et C. Goux, *Colloque international sur le soudage et la fusion par faisceau d'électrons*, C. E. A., Paris, juin 1970 (à paraître).

(4) A. G. Raghunam, R. N. Armstrong et R. F. Read, *Scirpta Met.*, 3, 1969, p. 199.

(5) N. W. Dubovskaja, N. L. Lazikov et Y. D. Jakovienko, *Fiz. Metall. i. Metalow.*, 30, 1970, p. 400.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire des complexes moléculaires entre 1.3.5-trinitrobenzène et les esters phosphorés du type* (XYZ) PO *et* (XYZ) PS. Note (*) de MM. **Alain Francina**, **Jean-Claude Duplan** et **Alain Lamotte**, transmise par M. Gaston Charlot.

En vue d'une utilisation de composés accepteurs d'électrons pour imprégner les adsorbants en chromatographie sur couches minces des organophosphorés neutres, les auteurs ont étudié les complexes moléculaires entre le 1.3.5-trinitrobenzène (TNB) et le tributylphosphate (TBP) ou le tributylthiophosphate (TBTP). Pour étudier cette complexation dans deux solvants de caractères différents, sulfure de carbone et dichlorométhane, les auteurs ont utilisé la résonance magnétique nucléaire du proton.

La spectroscopie RMN est très intéressante pour la détermination des constantes de formation des complexes moléculaires. Les travaux les plus importants ont été l'objet d'un nombre croissant de publications [(1), (2)] et d'ouvrages [(3), (4), (5)].

Partie expérimentale. — Le TBP et le TBTP sont d'origine « Merck » et leur pureté est vérifiée par chromatographie sur couches minces. Le TNB provient de la firme « Carlo Erba ». Les solvants sont de haute qualité spectroscopique et utilisés sans purification supplémentaire. Les échantillons sont obtenus par pesée dans des fioles jaugées de 10 ml. La concentration en TNB est de l'ordre de 10^{-3} M dans CS_2 et de 10^{-2} à 5.10^{-2} M dans CH_2Cl_2. Les différentes concentrations en organophosphorés vont de 5.10^{-2} M à 2 M. Les mesures de RMN ont été faites sur un appareil « Varian » HR 100 à 31°C; le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne.

Partie théorique. — Nous désignons par A (accepteur) le TNB et par D (donneur) les espèces TBP et TBTP. Si un seul complexe 1-1 se forme :

$$\text{(I)} \qquad A + D \rightleftharpoons AD.$$

La constante K_{AD} de cet équilibre est accessible en mesurant la différence de fréquence de résonance $\Delta\nu$ entre le TNB seul et le TNB complexé. Si $[D]_0$ est la concentration totale en phosphate, la relation générale s'écrit :

$$(1) \qquad \frac{1}{\Delta\nu} = \frac{1}{\Delta_0^{AD}[D]_0 K_{AD}} + \frac{1}{\Delta_0^{AD}}.$$

Δ_0^{AD} est le déplacement chimique du complexe pur AD en solution. La droite obtenue en portant $1/\Delta\nu$ en fonction de $1/[D]_0$ a une ordonnée qui donne Δ_0^{AD} et une pente qui permet de calculer K_{AD}.

L'utilisation de solutés très polaires entraîne souvent l'existence d'espèces plus condensées AD_2 aux fortes concentrations en D :

$$\text{(II)} \qquad AD + D \rightleftharpoons AD_2.$$

Dans ce cas, la représentation graphique $1/\Delta\nu$ en fonction de $1/[D]_0$ n'est plus une droite et l'expression du déplacement chimique est

$$\Delta\nu = \frac{K_{AD}[D]_0 \Delta_0^{AD} + K_{AD} K_{AD_2} [D]_0^2 \Delta_0^{AD_2}}{1 + K_{AD}[D]_0 + K_{AD} K_{AD_2} [D]_0^2}. \tag{2}$$

Dès lors quand $[D]_0 \to 0$, la concentration en espèces AD_2 peut être négligée et on retrouve l'expression (1). Si $[D]_0 \to \infty$ alors $1/\Delta\nu \to 1/\Delta_0^{AD_2}$.

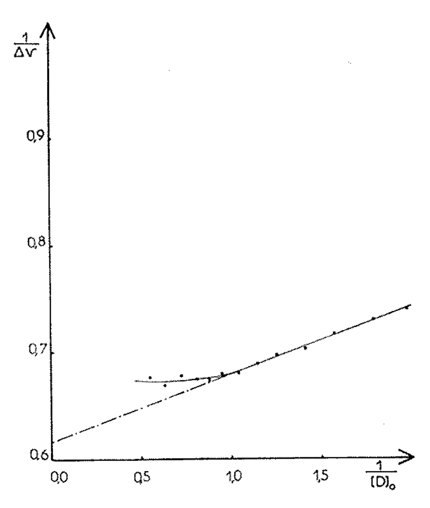


Fig. 1. — Courbes représentant les variations de $\Delta\nu^{-1}$ en fonction de l'inverse de la concentration en TBP. Le solvant est le sulfure de carbone.

Pour les fortes concentrations en D, on tend vers une portion linéaire dont la pente limite dépend des signes relatifs de Δ_0^{AD} et $\Delta_0^{AD_2}$ [(1), (5)].

Résultats. — Les courbes représentant les variations de $1/\Delta\nu$ en fonction de l'inverse de la concentration en phosphate dans le sulfure de carbone (*fig.* 1) montre une déviation non négligeable par rapport à la linéarité pour les concentrations supérieures à 1 M en TBP. La déviation est négligeable pour le TBTP. Les constantes calculées graphiquement donnent respectivement $K_{AD} = 8{,}8$ et 2,4 l/mole pour le TBP et le TBTP, et classent ces composés parmi les « donneurs forts » vis-à-vis du TNB.

Pour les concentrations supérieures à 1 M, la figure 1 est caractéristique de la présence de forme du type AD_2 :

$$\text{TNB} + \text{TBP} \rightleftharpoons (\text{TNB, TBP}),$$
$$(\text{TNB, TBP}) + \text{TBP} \rightleftharpoons [\text{TNB}, (\text{TBP})_2],$$

et

$$\text{TNB} + (\text{TBP})_2 \rightleftharpoons [\text{TNB}, (\text{TBP})_2].$$

Le tributylphosphate est signalé comme existant sous forme de dimère ([6]) dans les solvants inertes pour des concentrations supérieures à 1 M, tandis que de telles associations ne sont pas signalées pour les thiophosphates.

Dans le chlorure de méthylène, les résultats sont différents. La représentation de $1/\Delta\nu$ en fonction de $1/[D]_0$ donne une droite pour des concentrations supérieures à 1 M (*fig.* 2 A). La représentation de ν_{TNB} *en fonction*

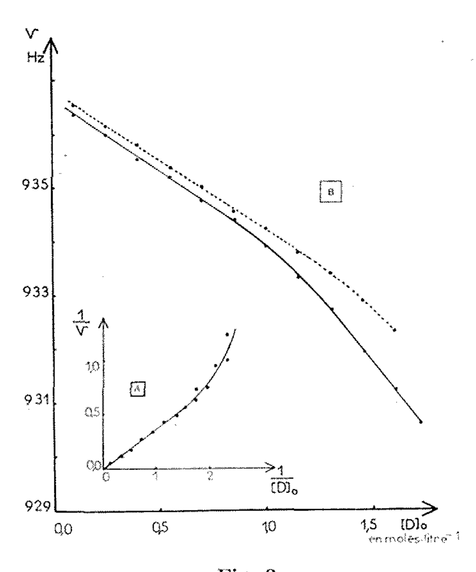


Fig. 2

A : Courbes représentant les variations de $\Delta\nu^{-1}$ en fonction de l'inverse de la concentration en TBP et TBTP;

B : Courbes représentant les variations de ν en fonction de la concentration en TBP et TBTP.

Le solvant est le chlorure de méthylène.

de la concentration en organophosphoré donne une courbe fortement incurvée au voisinage de la concentration 1 M en TBP et faiblement incurvée au voisinage de la même concentration en TBTP (*fig* 2 B). Ce type de courbes a déjà été obtenu par Kuntz et Johnston ([1]) dans leurs études des mélanges : acétone, nitrométhane, bromoalcanes. Il intervient dans les équilibres précédents une autres complexation par liaison hydrogène :

(III) $$\text{TBP} + \text{CH}_2\,\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{TPB} \ldots \text{CH}_2\,\text{Cl}_2$$

et cette association est très importante aux faibles concentrations en donneurs. L'intérêt révélé par les hydrocarbures chlorés comme solvant en chromatographie sur couches minces nous incite à poursuivre cette étude des complexes avec les organosphosphorés. Nous pensons pouvoir ainsi

classer les organophosphorés en fonction de leur pouvoir donneur vis-à-vis d'un accepteur comme le TNB ou d'un donneur de liaison hydrogène comme $CH_2 Cl_2$.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) I. D. Kuntz Jr et M. D. Johnston Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6008.

(2) R. Foster et D. R. Twiselton, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 89, 1970, p. 325-332, 1149-1152, 1211-1216 et 1020-1024.

(3) J. C. Davis et K. K. Deb, dans *Advances in Magnetic Resonance*, 4, édité par J. S. Waugh, Academic Press, New York, 1970, p. 201.

(4) P. Laszlo, dans *Progress in NMR spectroscopy*, 3, Pergamon Press, Londres, 1968.

(5) R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, Londres, 1969, p. 140.

(6) D. Dryssen et D. M. Petkovic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 1381.

Laboratoire
de Chimie analytique I,
Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes du nickel (II) avec l'acide (éthylènedithio) diacétique.* Note (*) de MM. **Michel Aplincourt** et **René Hugel**, transmise par M. Fernand Gallais.

Les auteurs ont déterminé par potentiométrie et par une méthode spectrophotométrique originale les constantes de stabilité globale des complexes NiA^0 et NiA_2^{2-} où A^{2-} est l'anion de l'acide (éthylènedithio) diacétique :

HOOC—CH_2—S—CH_2—CH_2—S—CH_2—COOH.

Les valeurs obtenues à 25°C en milieu $NaClO_4$ 2 M sont $\log \beta_1 = 4{,}56 \pm 0{,}03$ et $\log \beta_2 = 6{,}6 \pm 0{,}1$. Le dihydrate $NiA(H_2O)_2$ a été isolé à l'état cristallisé.

Dans le cadre de nos études sur la coordination du soufre en solution aqueuse, nous avons mis en évidence et déterminé les constantes de stabilité des complexes que forment les acides thiodiacétique, thiodipropionique et oxydiacétique avec le cation nickel (II). Nous avons montré que le soufre se lie au nickel plus fortement que l'oxygène [1]. Nous proposons ici l'étude des complexes de ce même cation avec l'acide (éthylènedithio) diacétique HOOC—CH_2—S—CH_2—CH_2—S—CH_2—COOH, cet acide pouvant exercer une coordinence égale à quatre.

Suzuki et Yamasaki [2] avaient déjà déterminé par potentiométrie la constante de stabilité d'un tel complexe de rapport 1 : 1 et trouvé $\log \beta_1 = 4{,}5$.

Nous avons d'abord redéterminé les constantes d'acidité du réactif par potentiométrie en milieu $NaClO_4$ 2 M à 25°C. Les valeurs moyennes obtenues sont :

$$pK_1 = 3{,}46 \pm 0{,}03 \quad \text{et} \quad pK_2 = 4{,}11 \pm 0{,}03.$$

La méthode de Bjerrum a ensuite été appliquée à l'étude de solutions dans lesquelles les rapports nickel/acide varient de 1/4 à 1/8. Le détail de l'expérimentation et des calculs est décrit dans le travail déjà cité [1]. Le nombre de formation $\bar{n}$ varie de 0,3 à des valeurs supérieures à l'unité. Nous obtenons comme valeur de la constante de stabilité du complexe 1 : 1 :

$$\log \beta_1 = 4{,}56 \pm 0{,}03,$$

valable à 25°C en milieu $NaClO_4$ 2 M. Cette constante est on le voit, en accord avec les résultats antérieurs. Sa valeur élevée est justifiée par l'effet chelate important que donne un coordinat tétradenté et par l'effet entropique qui en résulte.

La formation de complexes supérieurs est confirmée par l'évolution des spectres d'absorption dans le visible, à un pH donné, quand on augmente progressivement le rapport complexant/nickel. La figure 1 correspond à l'évolution de la transition ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ du nickel (II) à pH 6,11

(pH suffisamment élevé pour que tout l'acide soit ionisé), pour une solution 0,01 M en nickel, quand le rapport complexant/nickel (C'/C) prend les valeurs sucessives 0,5, 1, 2, 4, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50 et 60. Les cuves sont de 5 cm; dans le milieu nous maintenons constante la concentration des ions Na^+ égale à 2 M par addition de $NaClO_4$. La densité optique du maximum tend vers une limite supérieure pour des concentrations élevées

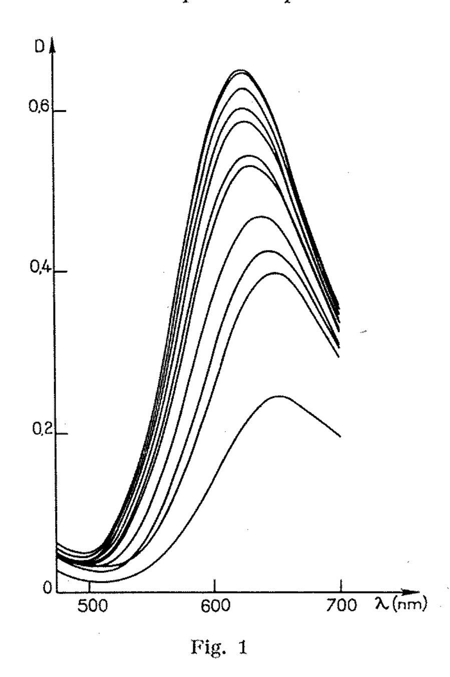


Fig. 1

en complexant et subit un déplacement vers les grandes énergies, donc il y a augmentation du champ créé par les coordinats (*fig.* 2).

La méthode potentiométrique de Bjerrum n'est pas applicable pour les complexes supérieurs car nous avons coordination par le soufre de préférence aux groupements carboxyliques. Il n'est donc plus possible de distinguer par protométrie les coordinats libres en solution de ceux fixés sur le nickel par l'intermédiaire des atomes de soufre mais dont les groupements carboxyliques restent libres. Le nombre de formation $\bar{n}$ perd donc ici sa signification pour $\bar{n} > 1$.

La spectrophotométrie nous permet de résoudre ce problème. Considérons l'équilibre entre le complexe de rapport 1 : 1 et les anions du coordinat :

$$NiA + nA \rightleftharpoons NiA_{1+n}.$$

La constante d'équilibre est K_{1n}. Soient C et C' les concentrations analytiques respectives en nickel et en coordinat, C_1 la concentration initiale

du complexe NiA et x la proportion de complexe NiA_{1+n} formé. Nous aurons

$$\log \frac{|NiA_{1+n}|}{|NiA|} = \log \frac{x}{1-x} = \log K_{1n} + n \log |A|,$$

où

$$|A| = C' - n C_1 x - C_1 \simeq C' - C.$$

Les mesures spectrophotométriques nous donneront x pour différentes valeurs C′, d'où nous aurons à partir de la droite $\log [x/(1-x)] = f[\log (C'-C)]$, la valeur de n (pente) et la valeur de K_{1n} (ordonnée à l'origine).

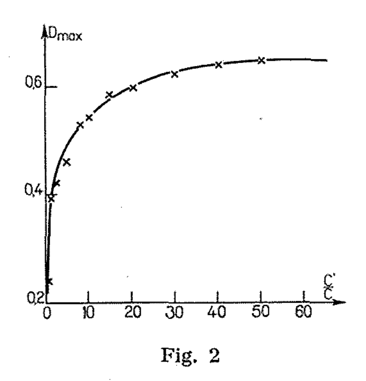


Fig. 2

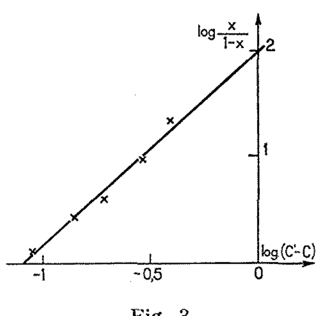


Fig. 3

Soient D_1 et D_{1+n} les densités optiques relatives aux complexes NiA et NiA_{1+n}, la densité optique du maximum, puisque le coordinat n'absorbe pas, sera

$$D_{max} = D_1 (1-x) + D_{1+n} x, \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{D_{max} - D_1}{D_{1+n} - D_1}.$$

D'après la figure 2, nous avons $D_{1+n} = 0{,}65$ et $D_1 = 0{,}395$ pour un rapport $C'/C = 1$, le complexe NiA étant pratiquement entièrement formé à ce rapport.

La figure 3 donne la droite $\log x/(1-x)$ en fonction de $\log (C'-C)$, la pente est $n = 1{,}85$, valeur voisine de 2. Le complexe formé finalement est donc NiA_3^{4-} avec $\log K_{12} = 2{,}0 \pm 0{,}1$. Sa constante de stabilité globable $\log \beta_3 = \log \beta_1 + \log K_{12} = 6{,}6$. Cela suppose la coordination des trois molécules d'acide par les seuls atomes de soufre en laissant libres les groupements carboxyliques.

Pour compléter cette étude des complexes dissous nous avons isolé un composé solide cristallisé à partir du mélange de 10 ml de $Ni(ClO_4)_2$ 0,5 M et 25 ml d'acide 0,2 M auquel on ajoute de la soude 2 M jusqu'à un pH d'environ 4,5. Au bout de quelques jours, des cristaux verts se forment; ils sont filtrés, lavés avec peu d'eau et séchés sur silicagel.

L'analyse leur donne pour formule

$$Ni\,(C_6H_8O_4S_2)\,(OH_2)_2.$$

Calculé %, Ni 19,37; C 23,78; H 4,00; H_2O 11,89.

Trouvé %, Ni 19,25; C 23,93; H 4,01; H_2O 11,56.

Le moment magnétique est $\mu = 3{,}22$ MB. Le complexe est octaédrique. La courbe de décomposition thermogravimétrique n'indique le départ des deux molécules d'eau que vers 200°C, celle-ci est suivie par un palier correspondant au composé anhydre; ce composé est vert, et paramagnétique (3,16 MB), il a probablement aussi une structure octaédrique.

Une Note préliminaire très récente ([3]) sur la structure moléculaire de l'hydrate sans indications de préparation ni de propriétés particulières, propose bien une structure octaédrique, les molécules d'eau étant en position *cis*.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) M. Aplincourt, D. Noizet et R. Hugel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([2]) K. Suzuki et K. Yamasaki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 1093.
([3]) J. Loub et J. Podlamova, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, 1971, p. 409.

Laboratoire de Chimie minérale I,
Faculté des Sciences,
Université de Reims,
B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne.*

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 273 (12 juillet 1971)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés électriques des sulfures* Fe S, Co S *et* Ni S *à haute température. Comparaison avec le sulfure* Mn S.

Note (*) de MM. **Henri Le Brusq**, **Jean-Pierre Delmaire** et **Fernand Marion**, transmise par M. Georges Champetier.

Les sulfures de la première triade présentent des propriétés électriques très homogènes ; la comparaison avec le sulfure Mn S et les solutions solides (Mn, Fe) S montre l'influence déterminante de la structure cristalline sur les propriétés électriques.

Les sulfures de fer, cobalt et nickel sont des composés non stœchiométriques dont les propriétés électriques sont très différentes de celles du sulfure Mn S comme le montrent les variations de la résistivité et de

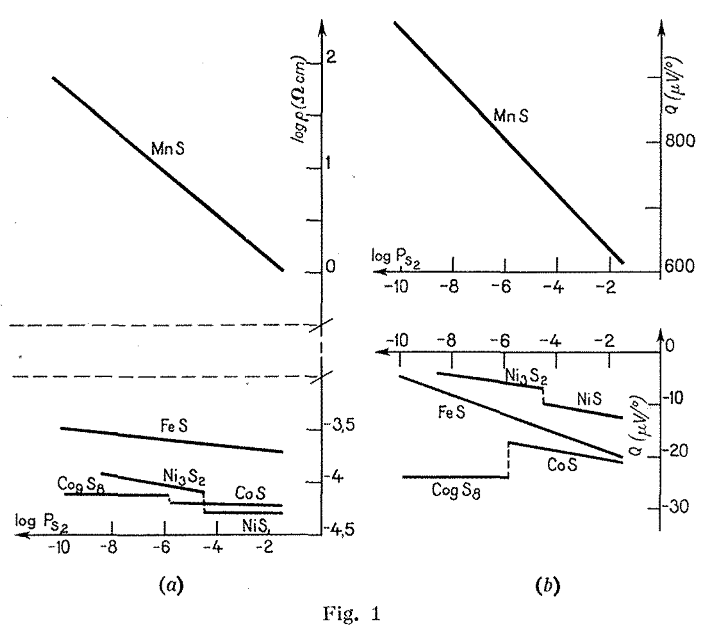


Fig. 1

(*a*) Comparaison des variations de la résistivité des sulfures de Mn, Fe, Co et Ni en fonction de la pression partielle de soufre à 700°C.

(*b*) Variations de l'effet Seebeck des sulfures de Mn, Fe, Co et Ni en fonction de la pression partielle de soufre à 700°C.

l'effet Seebeck en fonction de la pression partielle de soufre ou de la composition chimique (*fig.* 1 et 2) déterminées selon les méthodes mises au point au laboratoire [(1), (2)].

— $Mn_{1-x}S$ présente une conduction de type p très comparable à celle de certains oxydes [(3), (4), (5)] : la conductivité varie linéairement avec l'écart x à la stœchiométrie et ses variations isothermes sont proportionnelles à $P_{S_2}^{1/4,8}$. L'effet Seebeck, positif et élevé (de + 600 à

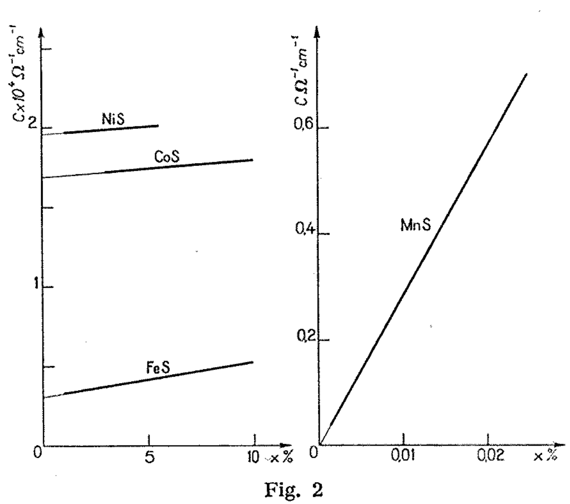


Fig. 2

Variations de la conductivité des sulfures Fe S, Co S, et Ni S (*a*) et Mn S (*b*) en fonction de l'écart à la stœchiométrie.

+ 1 000 μV/deg) est une fonction linéaire de $\log_{10} P_{S_2}$ avec un coefficient 1/4,8 (6).

— $Fe_{1-x}S$, $Co_{1-x}S$ et $Ni_{1-x}S$ (ainsi que « Ni_3S_2 » et Co_9S_8) présentent une conduction de type métallique marqué variant très peu avec l'écart

TABLEAU

Comparaison des propriétés de Mn S, Fe S, Co S *et* Ni S *à* 700°C.

	$Mn_{1-x}S$	$Fe_{1-x}S$	$Co_{1-x}S$	$Ni_{1-x}S$
Structure cristalline.	Cubique type Na Cl	Hexagonal type Ni As	Hexagonal type Ni As	Hexagonal type Ni As
Domaine étudié	$10^{-5}<x<3.10^{-4}$	$1\%<x<10\%$	$3\%<x<10\%$	$1\%<x<5\%$
Variation de l'écart x (*)	~ 30	~ 10	~ 3	~ 5
Conductivité intrinsèque ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	~ 0	~ 3 000	~ 17 000	~ 20 000
Effet Seebeck (μV/deg)	600 à 1000	~ —10	~ —20	~ —10
Exposant $\frac{1}{m}$ de $\rho \sim P_{S_2}^{\frac{1}{m}}$	$-\frac{1}{4,8}$	$\sim -\frac{1}{30}$	$\sim -\frac{1}{100}$	$\sim -\frac{1}{200}$

(*) Variations exprimées par le rapport x_{max}/x_{min}.

à la stœchiométrie x ou la pression partielle de soufre; l'effet Seebeck est négatif et faible (de — 10 à — 30 μV/deg).

Les propriétés de ces deux groupes de sulfures sont rassemblées dans le tableau.

La différence de comportement électrique est essentiellement liée à la structure cristalline (Mn S cubique type Na Cl et Fe S, Co S, Ni S hexagonaux type Ni As) comme le montre l'étude de la solution solide (Mn, Fe) S (*fig.* 3).

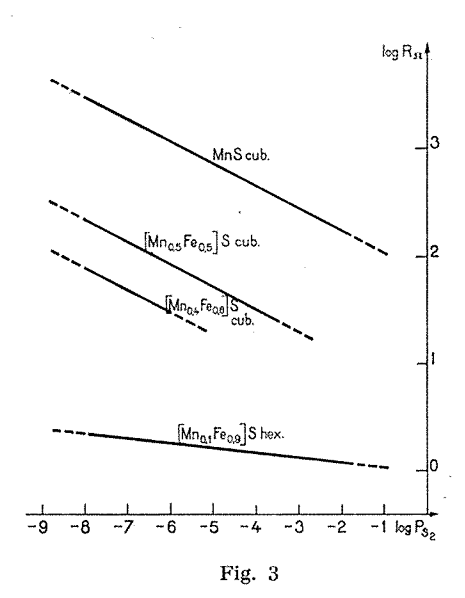


Fig. 3

Variations de la résistance électrique des solutions solides (Mn, Fe) S en fonction de la pression partielle de soufre à 700°C.

Les solutions solides ($Mn_{0,5}$, $Fe_{0,5}$) S et ($Mn_{0,4}$ $Fe_{0,6}$) S ont la structure cubique type Na Cl de Mn S pur.

La solution solide ($Mn_{0,1}$ $Fe_{0,9}$) S a la structure hexagonale type Ni As de Fe S pur.

Cette solution solide conserve la structure cubique de Mn S dans un grand domaine de pression de soufre jusqu'à la composition ($Mn_{0,4}$, $Fe_{0,6}$) S à 700°C (la composition limite de la phase cubique dépend de la température et de la pression partielle de soufre et son étude sera publiée ultérieurement).

Quand la teneur en fer augmente, la résistance électrique diminue, mais la loi de variation de la résistance du sulfure Mn S pur en fonction de la pression partielle de soufre est conservée (variation proportionnelle à $P_{S_2}^{1/m}$ avec m très voisin de — 4,8).

Dans le domaine de la structure hexagonale type Ni As, homogène dans l'intervalle 90-100 % Fe, la solution solide possède une conduction métallique comme le sulfure Fe S pur (7), proportionnelle à $P_{S_2}^{1/30}$.

(*) Séance du 14 juin 1971.

(1) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1411.

(2) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.

(3) H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.

(4) A. Z. Hed et D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2090-2103.

(5) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966.

(6) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.

(7) H. I. Kaplan et W. L. Worrel, *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*, par Le Roy Eyring et Michael O'Keeffe (North-Holland Publishing Company, Amsterdam-Londres, 1970).

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu*, 80-*Amiens*,
Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutylcétone.* Note (*) de Mme **Louise Schriver**, transmise par M. Georges Champetier.

La solubilité de l'eau dans la méthylisobutylcétone augmente avec l'extraction de l'acide thiocyanique. Nous avons montré que HSCN, H_2O est extrait.

L'extraction des complexes thiocyanate-métal en solution aqueuse par des solvants organiques et en particulier par la méthylisobutylcétone a été largement utilisée [(1) à (4)]. Aux pH acides, la connaissance de l'extraction de l'acide thiocyanique est nécessaire. Dans un précédent travail, nous avons étudié l'influence des différents facteurs sur l'extraction de HSCN par ce solvant [(5), (6)]. Nous nous sommes proposée ici l'étude du système eau-HSCN-méthylisobutylcétone.

La méthylisobutylcétone est un solvant de constante diélectrique 13,1 à 20°C, donc légèrement dissociant. Une étude conductimétrique nous a permis de déterminer la constante de dissociation de l'acide thiocyanique dans le solvant; elle se trouve égale à $1,01.10^{-5}$. D'après Juriaanse et Kemp, l'acide thiocyanique est solvaté; il se formerait un complexe

$$\mathrm{HSCN,\ 2\ CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases} \quad (7)$$

Lors de l'extration de solutions aqueuses de cet acide, obtenues par le mélange d'un thiocyanate alcalin et d'un acide fort, on peut constater une variation importante du volume des phases; la diminution du volume de la phase aqueuse croît avec la concentration de HSCN dans le solvant. Cette variation semble trop importante pour n'être due qu'au passage de l'acide. L'examen des spectres infrarouges montre que la « bande eau » du solvant saturé d'eau augmente quand HSCN est extrait et inversement diminue si on réextrait l'acide par l'eau.

Après avoir déterminé la solubilité réciproque de l'eau et de la méthylisobutylcétone, nous avons étudié la solubilité de l'eau en fonction de la concentration de l'acide thiocyanique contenue dans le solvant.

Solubilité de la cétone dans l'eau. — La méthylisobutylcétone absorbe dans l'ultraviolet (maximum à 274 mμ). La densité optique de solutions aqueuses contenant de très faibles concentrations de méthylisobutylcétone suit la loi de Beer-Lambert.

Après avoir tracé une droite d'étalonnage, nous avons déterminé après dilution la solubilité du solvant dans l'eau. Elle se trouve égale à 2,14 % volume/volume, soit 1,715 g pour 100 g d'eau ou $3,1.10^{-2}$ mole par mole d'eau (à 20°C).

Solubilité de l'eau dans le solvant pur. — Nous avons mesuré les quantités d'eau contenues dans le solvant par la méthode de Karl Fischer après avoir vérifié que la cétone n'avait aucune interaction avec le réactif de Fischer.

On agite pendant 5 mn des volumes égaux d'eau et de solvant (l'équilibre est rapidement atteint). On sépare les deux phases par centrifugation.

La solubilité de l'eau dans le solvant est de 15,5 $g.l^{-1}$ soit 0,86 mole pour 8 moles de solvant à 20°C. Si la solution aqueuse contient un sel non extractible (exemple Na Cl) cette solubilité varie avec la force ionique.

Solubilité de l'eau lors de l'extraction de HS CN. — On opère comme précédemment et on dose l'acide thiocyanique dans le solvant.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous.

La quantité d'eau correspondant à chaque concentration d'acide thiocyanique a été calculée par différence entre la quantité d'eau totale trouvée dans le solvant ayant extrait HSCN et celle contenue dans le solvant pur agité avec une solution aqueuse de même force ionique que celle qui contenait HS CN (I = 3).

Concentration de HSCN dans le solvant ($M.l^{-1}$)	Poids d'eau accompagnant HSCN dans le solvant ($g.l^{-1}$)	Poids d'eau accompagnant 1 mole de HSCN	Moles d'eau pour 1 mole de HSCN
0,210	4,30	20,5	1,1
0,320	6,20	19,4	1,07
0,515	9,60	18,6	1,03
0,600	12,90	21,5	1,2
0,660	14,10	21,3	1,1
0,885	14,80	16,7	0,93
1,095	19,10	17,5	0,98

Nous constatons que, quelle que soit la concentration de HSCN dans le solvant, le rapport moles d'eau/moles de HSCN est égal à 1. Il apparaît donc que la méthylisobutylcétone extrait l'acide thiocyanique sous forme de HSCN, H_2O.

Nous nous proposons de compléter cette étude par la mesure de la solubilité de l'eau lors de l'extraction d'autres acides ($HClO_4$ ...) et par une étude infrarouge qui nous permettra de préciser les liaisons entre le solvant, HSCN et l'eau.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) Tribalat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 160.
(2) Tribalat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5586.
(3) Overholser Barton Grimes U. S. At. Energy Rep. y 477.
(4) Fritz-Frazee, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 1358.
(5) *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1592.
(6) Résultats à paraître.
(7) Juriaanse Kemp, *Talanta*, 15, 1968, p. 1287.

Université de Paris VI,
U. E. R. 57,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale du tétrasulfate de nitryle.* Note (*) de M. **Pierre Vitse**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude par diffractométrie quantitative aux rayons X du binaire SO_3-N_2O_5 a permis de confirmer l'existence, parmi plusieurs autres phases cristallines du tétrasulfate de nitryle précédemment mis en évidence (¹). Ce composé cristallise dans le système triclinique groupe d'espace $P_1C_1^1$ avec :

$a = 12,681 \pm 0,003$ Å, $b = 9,353 \pm 0,003$ Å, $c = 8,102 \pm 0,003$ Å,

$\alpha = 91,379$, $\beta = 95,617$, $\gamma = 94,537$, $Z = 3$, $V = 951,91$ Å³.

L'existence du tétrasulfate de nitryle a pu paraître, jusqu'à ces dernières années, douteuse. En effet, Pictet et Karl (²), puis Lehmann et Kluge (³), l'avaient mis en évidence, mais Gerding et Eriks (⁴), puis Pascard (⁵) n'avaient pu le retrouver; de plus, Eriks (⁶) avait mis en doute le mode de préparation de Pictet. Enfin, plus récemment Weinreich (⁷) et Vandorpe (⁸) l'ont obtenu et isolé.

Il semble que ces contradictions soient dues à l'exiguïté du domaine d'existence de ce composé, dans le binaire SO_3-N_2O_5, comme on l'a montré dans un travail antérieur (¹) sur les équilibres liquide-solide de ce binaire, dans lequel l'existence de ce composé a été confirmée.

Il a cependant paru intéressant d'entreprendre l'étude du binaire SO_3-N_2O_5 par la méthode de diffractométrie quantitative de poudres préalablement utilisée par Rousselet (⁹) où, ayant choisi judicieusement une raie caractéristique de chacun des deux constituants A et B, on mesure le rapport $I_A/(I_A + I_B)$. Les préparations et les contrôles analytiques des deux constituants présents dans les différents échantillons sont identiques à ceux déjà utilisés.

Les intensités sont relevées sur les microdensitogrammes de spectres de poudres obtenus à l'aide d'un microdensitomètre de Joyce-Loeble. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure.

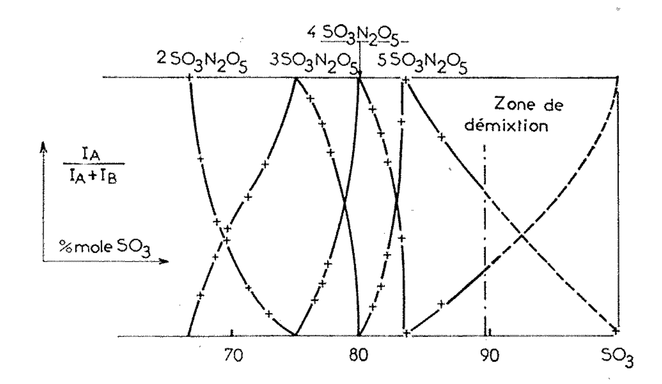
On voit très nettement apparaître les composés $n\,SO_3$, N_2O_5 dans lesquels $n = 2$, 3, 4 et 5. Ces résultats confirment ceux précédemment obtenus.

Parmi ces composés, seules les structures de $2\,SO_3$, N_2O_5 et de $4\,SO_3$, N_2O_5 sont encore totalement inconnues. Il a paru préférable de rassembler en premier lieu le plus d'indications possibles sur le tétrasulfate. Ce sel est, en effet, à la charnière entre le trisulfate, polysulfate à enchaînement pseudo-linéaire d'après Cruickshank (¹⁰) et le pentasulfate où apparaît déjà un enchaînement partiellement hélicoïdal d'après Pascard (⁵).

Cette étude a été menée sur monocristal, en tube de Lindemann scellé, à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec anticathode de cuivre et

filtre de nickel. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes allongées. Évidemment, ils ne peuvent être extraits de la solution mère qu'en atmosphère sèche.

Une étude détaillée des diagrammes de Laüe a permis de montrer l'absence totale de symétrie, ce qui conduit à affirmer que le tétrasulfate



de nitryle cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P_1C_1^1$.

Une méthode automatique d'affinement des paramètres ([11]) permet d'obtenir, avec une excellente précision, les paramètres de la maille cristalline de ce composé.

Le tableau suivant regroupe les distances inter-réticulaires expérimentales et calculées, ainsi que leurs indexations :

d_{calc}	d_{exp}	I_r	h	k	l	d_{calc}	d_{exp}	I_r	h	k	l
8,0588...	8,0561	25	0	0	1	3,2482...	3,2471	40	2	0	2
7,7997...	7,7966	10	1	—1	0	3,1947...	3,1959	90	2	2	1
7,1167...	7,1171	10	1	0	—1	3,0974...	3,0966	10	0	2	—2
6,4965...	6,4948	25	1	0	1	2,9971...	2,9947	30	3	2	0
6,2890...	6,2897	45	2	0	0	2,9599...	2,9616	10	1	3	0
5,6077...	5,6091	15	1	1	—1	2,8348...	2,8365	10	4	0	1
5,1668...	5,1658	30	1	1	1	2,7699...	2,7717	15	3	0	2
4,6597...	4,6581	10	0	2	0	2,7281...	2,7294	10	3	2	1
4,4639...	4,4647	100	2	1	—1	2,6500...	2,6509	10	4	1	1
4,2574...	4,2598	60	1	2	0	2,5156...	2,5161	15	5	0	0
4,1926...	4,1933	60	3	0	0	2,4522...	2,4517	15	1	1	3
3,9790...	3,9809	20	0	2	1	2,4229...	2,4223	10	0	3	2
3,9148...	3,9163	20	1	—2	1	2,3052...	2,3051	10	3	2	2
3,7115...	3,7140	15	3	1	0	2,2956...	2,2952	20	0	2	3
3,6055...	3,6048	30	2	2	0	2,2787...	2,2781	10	2	1	3
3,4005...	3,3981	15	1	1	2	2,2532...	2,2533	10	3	3	1

Les valeurs des paramètres ainsi déterminées sont les suivantes :

$$a = 12,681 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad b = 9,353 \pm 0,003 \text{ Å} \quad c = 8,102 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$\alpha = 91,379, \quad \beta = 95,617, \quad \gamma = 94,537, \quad V = 951,91 \text{ Å}^3.$$

Les masses volumiques ont été mesurées à 20°C par pycnométrie avec immersion dans CCl_4. Le bon accord entre les densités expérimentales $\rho^{20}_{exp} = 2{,}251 \pm 0{,}005$ g/cm³ et calculées $\rho_{calc} = 2{,}269$ g/cm³, permet d'envisager un nombre de motifs par mailles Z = 3.

L'ensemble de ces résultats est à comparer avec les travaux de Cruickshank [10] et ceux de Eriks et Gillavry [12] pour le trisulfate de nitryle qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace C_2/c ou C_c, Z = 4 avec un volume de 1 055 Å³

$$a = 19{,}54 \text{ Å}, \quad b = 7{,}30 \text{ Å}, \quad c = 7{,}56 \text{ Å}, \quad \beta = 102°$$

et à ceux de Pascard [5] pour le pentasulfate de nitryle qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_{1/n}$, Z = 4 avec un volume de 1 432 Å³

$$a = 13{,}33 \text{ Å}, \quad b = 14{,}66 \text{ Å}, \quad c = 7{,}33 \text{ Å}, \quad \beta = 90°.$$

A ce stade, il est important de souligner que l'évolution des volumes occupés par une molécule en fonction du nombre d'atomes de soufre ($V_m = V/Z$) est absolument linéaire.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) P. Vitse et A. Potier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1266.
(2) A. Pictet et G. Karl, *Comptes rendus*, 238, 1907, p. 145.
(3) H. A. Lehmann et A. Kluge, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1950, p. 120.
(4) H. Gerding et K. Eriks, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 773.
(5) R. Pascard, *Thèse*, Nancy, 1956.
(6) K. Eriks, *Thèse*, Amsterdam, 1952.
(7) G. H. Weinreich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2820.
(8) B. Vandorpe, *Thèse*, *Lille*, 1966; *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 589.
(9) D. Rousselet, *Thèse*, Montpellier, 1968.
(10) D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 48; *J. Chem. Soc.*, London, 1961, p. 5486.
(11) A. Norbert, *Comptes rendus*, 266, série C, 1967, p. 1461.
(12) K. Eriks et C. H. Mac Gillavry, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 430.

Laboratoire des Acides minéraux,
associé au C. N. R. S. n° 79,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de diaryl-3.6 thio-1 pyrannones-2 et d'acyl-2 aryl-5 thiophènes à partir de vinylogues de thioamides.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Meslin** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

La réactivité nucléophile du soufre des vinylogues de thioamides permet d'accéder, dans des conditions douces, aux cycles contenant le motif $-S-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=$.
La présente Note décrit quelques dérivés de la thio-1 pyrannone-2 et du thiophène obtenus par cette voie.

Récemment, en collaboration avec F. Clesse ([1]), l'un de nous a mis en évidence la réactivité nucléophile de l'atome de soufre des vinylogues de thioamides (I). Opposés à l'iodure de méthyle, les vinylogues (I) conduisent aux iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium hydrolysables en aryl-3 méthylthio-3 propénals :

$$\underset{(I)}{Ar-CS-CH=CH-N\lt} \xrightarrow{ICH_3} Ar-C(SCH_3)=CH-CH=\overset{+}{N}\lt \; I^-$$

$$\xrightarrow{H_2O} Ar-C(SCH_3)=CH-CHO$$

La même réactivité nucléophile du soufre du thiocarbonyle se manifeste à l'égard des réactifs acylants. Lorsque l'acyle comporte un groupement méthylène en α du CO, le produit de condensation est susceptible de se cycliser, en milieu basique, puis d'éliminer l'amine :

$$(I) + C_6H_5-CH_2-COCl \longrightarrow Ar-\underset{S-CO-CH_2-C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH-CH=\overset{+}{N}\lt \; Cl^-$$

$$\xrightarrow{(C_2H_5)_3N} Ar-\underset{S-CO-\overset{-}{C}H-C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH-CH=\overset{+}{N}\lt$$

Ar, S, O, N, C_6H_5, H $\longrightarrow$ Ar, S, O, C_6H_5 + HN<

(II)

Le chlorure de l'acide phénylacétique est ajouté peu à peu à une solution acétonique du vinylogue de thioamide, à la température ordinaire, sous agitation. La réaction de condensation est pratiquement instantanée.

C_6H_5 (II) : X=O (III) : X=S Ar S X

(IV) Ar S CO−Ar′

TABLEAU I

Diaryl-3.6 *thio*-1 *pyrannones*-2 *et diaryl*-3.6 *thio*-1 *pyrannethiones*-2

	Ar	X	Formule brute	F (°C) Réf.	Rdt %	Analyse C % Calc.	Analyse C % Tr.	Analyse H % Calc.	Analyse H % Tr.	Analyse S % Calc.	Analyse S % Tr.
(II *a*)..........	C_6H_5	O	$C_{17}H_{12}OS$	182-184 ([2])	53	77,24	77,10	4,58	5,14	12,13	12,34
(III *a*)..........	»	S	$C_{17}H_{12}S_2$	134-135 ([2])	33	72,81	72,76	4,31	4,46	22,87	22,67
(II *b*)..........	*p*-$CH_3C_6H_4$	O	$C_{18}H_{14}OS$	186-187	21	77,66	77,86	5,07	5,18	11,52	11,59
(III *b*)..........	»	S	$C_{18}H_{14}S_2$	143-144	47	73,42	73,25	4,79	4,77	21,78	21,84
(II *c*)..........	*p*-$CH_3OC_6H_4$	O	$C_{18}H_{14}O_2S$	189-191	23	73,44	73,64	4,79	4,72	10,89	10,89
(III *c*)..........	»	S	$C_{18}H_{14}OS_2$	156-157	58	69,64	69,69	4,55	4,45	20,66	20,84

TABLEAU II

Acyl-2 *aryl*-5 *thiophènes*

	Ar	Ar′	Formule brute	F (°C) Réf.	Rdt (%)	Analyse C % Calc.	Analyse C % Tr.	Analyse H % Calc.	Analyse H % Tr.	Analyse S % Calc.	Analyse S % Tr.
(IV *a*)..........	C_6H_5	C_6H_5	$C_{17}H_{12}OS$	129-130 ([7])	56	77,24	77,27	4,58	4,64		
(IV *b*)..........	C_6H_5	*p*-Br C_6H_4	$C_{17}H_{11}BrOS$	184-186	57	59,48	59,62	3,23	3,34	23,28	23,13
(IV *c*)..........	*p*-$CH_3C_6H_4$	*p*-Br C_6H_4	$C_{18}H_{13}BrOS$	189-191	45	60,51	60,74	3,67	3,86	8,97	8,80
(IV *d*)..........	*p*-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	$C_{18}H_{14}O_2S$	159-160 ([6])	55	73,44	73,33	4,79	4,59	10,89	10,71
(IV *e*)..........	*p*-$CH_3OC_6H_4$	*p*-Br C_6H_4	$C_{18}H_{13}BrO_2S$	191-192	65	57,92	58,06	3,51	3,45	8,59	8,44

Quelques minutes après la fin de l'addition, on verse dans le milieu réactionnel un léger excès de triéthylamine. Après distillation de l'acétone, le résidu est dissous par du benzène. La solution benzénique est successivement lavée, séchée puis chromatographiée sur alumine. La diaryl-3.6 thio-1 pyrannone-2 (II) est finalement cristallisée dans un mélange benzène éthanol.

Traitée par le pentasulfure de phosphore, en solution benzénique bouillante, la thio-1 pyrannone-2 est facilement convertie en thio-1 pyrannethione-2 (III) :

(II) $\xrightarrow{P_4S_{10}}$ [structure : C_6H_5, Ar, S, S]

(III)

Les diaryl-3.6 thio-1 pyrannones-2 et les diaryl-3.6 thio-1 pyrannethiones-2 correspondantes sont rassemblées dans le tableau I.

Spectre de RMN de la *p*-méthoxyphényl-6 phényl-3 thio-1 pyrannone-2 (II *c*) [interprété d'après le spectre de la *p*-méthoxybenzoyl-3 *p*-méthoxyphényl-6 thio-1 pyrannone-2 ([3])] : $3{,}86.10^{-6}$, singulet : 3 H du méthoxy; 6,96 et $7{,}56.10^{-6}$, 2 doublets, J = 9 Hz : 4 H du méthoxyphényle; $7{,}04.10^{-6}$, doublet : H en position 5 du cycle thiopyrannique; à $7{,}48.10^{-6}$ approximativement, un massif peut vraisemblablement être attribué aux 5 H du phényle en position 3; le doublet relatif au proton en position 4 pourrait être centré sur $7{,}4\text{-}7{,}5.10^{-6}$.

Spectre de RMN de la *p*-méthoxyphényl-6 phényl-3 thio-1 pyrannethione-2 (III *c*) : $3{,}80.10^{-6}$, singulet : 3 H du méthoxy; 6,94 et $7{,}52.10^{-6}$, 2 doublets, J = 9 Hz : 4 H du méthoxyphényle; $7{,}24.10^{-6}$ quasi singulet 2 H des positions 4 et 5 du cycle; $7{,}38.10^{-6}$, signal légèrement dédoublé : 5 H du phényle en position 3.

La séquence de réactions ci-après est inspirée des travaux de Smutny ([4]). Le bromure de phénacyle (ou plus généralement une bromométhylcétone) réagit comme précédemment sur le vinylogue de thioamide (I), conduisant

(I) $\xrightarrow[2)\ (C_2H_5)_3N]{1)\ Ar'-CO-CH_2Br}$ [structure : N, CO—Ar', Ar, S, H]

$\longrightarrow$ [structure : Ar, S, CO—Ar'] + HN<

(IV)

après cyclisation-élimination à un acyl-2 aryl-5 thiophène (IV). Ce dernier composé n'a pas été chromatographié : il est cristallisé trois ou quatre fois dans un mélange benzène-éthanol.

Le benzoyl-2 phényl-5 thiophène (IV *a*) est identique (F, spectre infrarouge) au composé obtenu selon un mode opératoire décrit (5) : action du soufre à 210-220° sur la diphényl-1.5 pentadiène-2.4 one-1 :

$$C_6H_5-(CH=CH)_2-CO-C_6H_5 \xrightarrow{S_x} C_6H_5-C_4H_2S-CO-C_6H_5$$

(IVa)

Les renseignement relatifs aux acyl-2 aryl-5 thiophènes sont rassemblés dans le tableau II.

Spectre de RMN du benzoyl-2 *p*-méthoxyphényl-5 thiophène : $3{,}87.10^{-6}$, singulet : 3 H du méthoxy; 7,00 et $7{,}66.10^{-6}$, 2 doublets, J = 9 Hz : 4 H du méthoxyphényle; 7,28 et $7{,}63.10^{-6}$, 2 doublets, J = 4 Hz : H en position 4 et H en position 3 du cycle thiophénique; les 3 H en para et méta du phényle apparaissent sous forme d'un massif complexe entre 7,47 et $7{,}75.10^{-6}$ approximativement, les 2 H en ortho sur le phényle sous forme d'un massif complexe entre 7,75 et $8{,}08.10^{-6}$ approximativement.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Varian » A-60-A. Les échantillons sont dissous dans le deutérochloroforme. La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 326.
(2) G. Laban et R. Mayer, *Z. Chem.*, 7, 1967, p. 227.
(3) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 637; F. Clesse, *Thèse*, Nantes, 1970.
(4) E. J. Smutny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 208.
(5) G. Purrello, M. Piattelli et A. Lo Vullo, *Bollettino delle sedute dell' Accademia Gioenia di Scienze naturali Catania*, série IV, IX, fasc. 1, 1967, p. 33.
(6) G. Pfister-Guillouzo et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 153.
(7) P. Demerseman, N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4193.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques réactions concernant des esters anhydrides de l'acide phosphoreux.* Note (*) de M. **Aurelio Munoz** et Mlle **Marie-Thérèse Boisdon**, transmise par M. Max Mousseron.

Les actions de l'anhydride acétique sur le pyrophosphite I et du chlorure d'acétyle sur l'anhydride mixte II ont été étudiées. Des mécanismes sont proposés. Cette étude a permis de mieux connaître les réactions qui interviennent lors de la polymérisation de l'anhydride mixte II.

Poursuivant l'étude de la réactivité de quelques esters hétérocycliques anhydrides de l'acide phosphoreux [([1]), ([2])], nous présentons l'action de l'anhydride acétique sur le pyrophosphite I et du chlorure d'acétyle sur l'anhydride mixte II.

P—O—P I P—O—COCH$_3$ II

1. Action de l'anhydride acétique sur I. — Un mélange équimoléculaire d'anhydride acétique et de I [ce dernier préparé par la méthode mise au point par Houalla et coll. ([3]), $\text{É}_{0,1}$ 84-88°, n_D^{20} 1,490, δ^{31}P = — 121,4-125.10^{-6}] est conservé dans un tube bien bouché, à la température ordinaire. Au bout de 2 jours, son spectre RMN ^{31}P révèle la présence de trois nouveaux signaux à $\delta = 140.10^{-6}$ (15 %), — 130.10^{-6} (27 %), — 40.10^{-6} (40 %). Le signal du produit de départ (— 125.10^{-6}) a diminué nettement d'intensité (18 %). Le second (δ = — 130.10^{-6}) correspond à l'anhydride mixte II ([1]). Un signal à δ = — 18.10^{-6}, très peu intense apparaît également, après une semaine environ. Son intensité ne cesse ensuite de croître en fonction du temps. Il correspond aux polymères de II ([2]). Au bout de ce même temps des cristaux se forment et après 11 jours le milieu réactionnel finit par se prendre en masse. Les mêmes phénomènes sont observés 24 h après le mélange de l'anhydride acétique et de I, en présence de triéthylamine. Une poudre blanche S très hygroscopique est finalement obtenue.

2. Structure de S. — Spectre infrarouge (pastille de KBr) : une bande $\nu_{P=O}$ à 1260-1270 cm^{-1} (large). Spectre RMN ^{31}P (en solution saturée dans CH_2Cl_2, référence externe H_3PO_4 à 85 %) : deux signaux à δ = — 40.10^{-6} et δ = — 140.10^{-6}. Rapport des intensités : 2. Spectre RMN ^{1}H (en solution fraîchement préparée dans D_2O, référence interne TMS) : un triplet à $\delta = 1{,}65.10^{-6}$ [protons CH_3—C(P)(P), $J_{CH_3-C-P} = 16.10^{-6}$ ([2])] et un massif centré à $\delta = 4.10^{-6}$ (protons CH_2—O—P). Rapport des intensités du massif et du triplet : 4. L'ensemble de ces résultats permet

d'attribuer à S la structure III (*voir* ci-dessous, réaction A). Celle-ci est confirmée par l'étude spectrographique des produits d'hydrolyse de S : le spectre RMN ^1H d'une solution aqueuse de cette substance, un mois après sa préparation, présente les signaux suivants : un doublet à $\delta_1 = 6{,}8.10^{-6}$

Temps	δ RMN ^{31}P (10^{-6}) II + CH_3COCl	I + $(CH_3CO)_2O$
24 à 48 h	—140	—140
	— 40	— 40
	—130	—130
	—172	—125
1 semaine	—140	—140
	— 40	— 40
	—130	—130
	— 18	— 18

(proton H—P, $J_{H-P} = 676$ Hz), un massif à $\delta_2 = 4.10^{-6}$ (protons CH_2—O—P), un triplet à $\delta_3 = 1{,}5.10^{-6}$ (protons CH_3—C(P)(P) $J_{CH_3-C-P} = 16$ Hz), un singulet à $\delta_4 = 5.10^{-6}$ (protons OH). Rapport des intensités des signaux δ_2 et δ_1 : 12,5, δ_3 et δ_1 : 3,1 et δ_2 et δ_3 : 3,97. Ces résultats sont conformes à la réaction A logiquement prévisible pour l'hydrolyse de III.

3. Mécanisme. — La présence de l'anhydride mixte II dans le mélange réactionnel (anhydride acétique + I) entraîne très probablement celle du cétophosphonate IV qui se condenserait avec le pyrophosphite n'ayant pas réagi pour donner III. Les réactions C peuvent ainsi être proposées.

4. ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE SUR II. — Nous avons essayé de préparer IV afin de le faire réagir sur I et prouver ainsi, de façon incontestable, le mécanisme C. Dans ce but, nous avons fait réagir de faibles quantités de chlorure d'acétyle sur l'anhydride mixte II, à la température ordinaire, en espérant réaliser une réaction d'Arbusov (schéma D). En fait, la formation de IV n'est pas observée. On voit (tableau ci-dessous) que les produits de la réaction sont les mêmes que ceux résultant de l'action de l'anhydride acétique sur I. Il faut noter en plus la présence transitoire d'un autre signal à $\delta = -172.10^{-6}$ qui pourrait correspondre au chloro-2-dioxaphospholanne-1.3.2 [$\delta = -168.10^{-6}$ ([5])].

D (dioxaphospholane)P–O–$COCH_3$ + CH_3COCl traces ⟶ (dioxaphospholane)P(=O)$COCH_3$ + CH_3COCl traces

E (dioxaphospholane)P–O–$COCH_3$ (II) + Cl–$COCH_3$ traces ⟶ (dioxaphospholane)P–Cl + CH_3CO–O–$COCH_3$

(dioxaphospholane)P–Cl + (dioxaphospholane)P–O–$COCH_3$ ⟶ (dioxaphospholane)P–O–P(dioxaphospholane) + CH_3COCl... traces

⟹ ½ [(dioxaphospholane)P–O–P(dioxaphospholane) + CH_3CO–O–$COCH_3$] + CH_3COCl traces

F (benzodioxaphosphole)P–Cl + CH_3CO–O–$COCH_3$ ⟶ (benzodioxaphosphole)P–O–$COCH_3$ + CH_3COCl

Ces résultats suggèrent un mécanisme tel que E, dont le premier stade serait la réaction inverse de F, décrite par Gazizov et coll. ([6]). L'action du chlorure d'acétyle sur II se ramènerait à celle de l'anhydride acétique sur I. Le chlorure d'acétyle agirait en catalyseur de polymérisation plutôt qu'en « réactif d'Arbusov » : après une semaine apparaît le signal à $\delta = -18.10^{-6}$ des polymères de II ([2]). L'action de l'anhydride acétique sur I a d'ailleurs été reconnue comme stade important de la polymérisation de II ([2]). Une autre tentative de préparation de IV par action du chlorure d'acétyle sur le méthoxy-2-dioxaphospholanne-1.3.2, mole à mole, n'a conduit qu'à l'obtention de polymères.

(*) Séance du 24 mai 1971.

([1]) A. Munoz, M. T. Boisdon, J. F. Brazier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1424.

([2]) A. Munoz, M. T. Boisdon et R. Wolf, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1161; A. Munoz et M. T. Boisdon, *Ibid.*, 272, série C, 1971, p. 1521.

([3]) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2368.

([4]) A. N. Pudovik, T. Kh. Gazizov et A. P. Pashinkin, *Zh. obshch. Khim.*, 36, 1966, p. 951.

([5]) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Marck et J. Van Wazer, ^{31}P *Nuclear Magnetic Resonance. Topics in phosphorus Chemistry*, 5, J. Wiley and Sons, New York, p. 253.

([6]) M. B. Gazizov, I. I. Sobchuk et A. I. Razumov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39, 1969, p. 2595.

Équipe du C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire de Chimie-Physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse* 04,
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle de sulfites cycliques* (3). *Diméthyl*-5.5 *oxo*-2 *dioxathiannes*-1.3.2 *disubstitués en* 4 *et* 6. Note (*) de MM. **Pierre Maroni** et **Louis Cazaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Les sulfites *cis* 2-*r* 4-*t* 6-*t* (A) et 2-*r* 4-*c* 6-*c* (C) existent en conformation chaise respectivement à SO (*a*) et SO (*e*); les sulfites *trans* sont au contraire des équilibres conformationnels :

(I B) « chaise Me (*e*) Me (*a*) SO (*a*) ⇌ croisée SO (*i*) ⇌ chaise Me (*a*) Me (*e*) SO (*e*) »;

(II B_1 : 2-*r* 4-*c* 6-*t*) « chaise Me (*a*) *i* Pr (*e*) SO (*a*) ⇌ croisée SO (*i*) »;

(II B_2 : 2-*r* 4-*t* 6-*c*) « formes SO (*a*) ⇌ croisée SO (*i*) ⇌ chaise Me (*a*) *i* Pr (*e*) SO(*e*)».

L'introduction d'un groupement gem diméthyle en position 5 favorise la forme croisée.

Les sulfites examinés comportent deux enchaînements, l'un symétrique créé par les substituants tétraméthyl-4.5.5.6 (I), l'autre dissymétrique : triméthyl-4.5.5 isopropyl-6 (II). Le sulfite possédant l'enchaînement symétrique complémentaire : diméthyl-5.5 diisopropyl-4.6 (III) a fait l'objet d'une publication séparée ([1]).

Les caractéristiques physiques et spectrales des composés étudiés ici sont rassemblées dans le tableau ci-joint. La comparaison de ces données avec celles relevées pour (III) ([1]) et pour les sulfites non substitués en 5 [([2]), ([3])] permet d'établir les conformations.

1. Isomères *cis* (A) et (C) : chaises a SO (*a*) et SO (*e*) respectivement.

En RMN : a. I_A *et* I_C. — Contrairement à l'isomère (B) qui présente deux doublets $\underline{CH_3}$—CH et deux quartets-$\underline{CH}$—CH_3, (A) et (C) ne possèdent qu'un doublet et qu'un quartet caractéristiques d'une structure *cis*.

L'écart expérimental entre les déplacements chimiques des protons axiaux en 4 ou 6 des deux isomères : $\delta_A - \delta_C$ est égal à $+ 0{,}59.10^{-6}$ en assez bon accord avec la valeur $+ 0{,}90$ ([1]) calculée pour deux formes chaises différenciées uniquement par l'orientation du SO. (A) se comporte donc comme une chaise à SO (*a*), (C) comme une chaise à SO (*e*).

La non-équivalence des méthyles géminés en 5 : $\Delta\delta_{Me_5}$ est de $0{,}19.10^{-6}$ pour (I_A) et $0{,}20.10^{-6}$ pour (I_C). Cette constance laisse supposer que $\Delta\delta_{Me_5}$ est déterminé essentiellement par l'anisotropie des orbitales des atomes d'oxygène du cycle et des diverses liaisons de ce dernier, mais que l'orientation du groupe SO est sans influence. En effet, un écart du même ordre de grandeur a été observé dans le dioxanne-1.3 chaise correspondant (isomère *cis* du pentaméthyl-2.4.5.5.6 dioxanne-1.3) ([4]) : les déplacements chimiques des méthyles géminés axial et équatorial sont respectivement de 0,85 et $0{,}67.10^{-6}$ et $\Delta\delta_{Me_5} = 0{,}18.10^{-6}$.

TABLEAU.

Sulfites		(I)						(II)					
		Cis (A)		*Trans* (B)		*Cis* (C)		*Cis* (A)		*Trans* (B_1)		*Trans* (B_2)	
Constantes	É/Torr (°C)	49/2		58/2		–		56/1		79/2		83/2	
	F (°C)	35		–		66-69		–		–		–	
	n_D^{25}	1,4540		1,4568		–		1,4578		1,4602		1,4612	
RMN (*)	$10^6 . \delta_{Me_5}$	1,05 0,86		1,06 0,88		1,03 0,83		1,08 0,90		1,05 0,96		1,00 0,94	
	$10^6 . \delta\Delta_{Me_5}$	0,19		0,18		0,20		0,18		0,09		0,06	
	$10^6 . \delta$ H_4	4,87		3,90		4,28		4,83		3,82		4,56	
	$10^6 . \delta$ H_6	4,87		4,83		4,28		4,51		4,25		3,32	
	$J_{H_6, H/Pr}$	–		–		–		2,7		5,5		6,6	
Infrarouge (**)		C Cl_4	CH_3 CN	C Cl_4	CH_3 CN	C Cl_4	CH_3 CN	C Cl_4	CH_3 CN	C Cl_4	CH_3 CN	C Cl_4	CH_3 CN
	$\nu_{SO_{(a)}}$	1186,5 1201,5	1184,5 1205	1197,5 (56)	1188,5 (47)	–	–	1190,5 1206	1184	1194,5 (40)	1188,5 (27)	1197,5 (5) 1212,5 (16)	1190,5 (9)
	$\nu_{SO_{(l)}}$	–	–	1224,5 (39)	1212 (44)	–	–	–	–	1224 (60)	1211 (73)	1226 (79)	1211 (73)
	$\nu_{SO_{(c)}}$	–	–	1246,5 (5)	1223 (9)	1245	1216 1229	–	–	–	–	–	1222,5 (18)

Pour chaque isomère, les rapports des intensités d'absorption intégrée sont indiqués entre parenthèses.

(*) Concentration molaire.

(**) Concentration des solutions M/20.

Par rapport à l'acétal précédent, la présence du groupe SO dans les sulfites (I_A) et (I_C) déblinde donc de la même manière les deux méthyles en 5 sans les différencier.

b. II_A. — La valeur $\Delta\delta_{Me_2} = 0{,}18$ et la constante de couplage $J_{H_6, H i Pr} = 2{,}7$ [1] peuvent aussi bien être attribuées aux deux isomères (A) et (C). Cependant, la position du quartet à $4{,}83.10^{-6}$ voisine de celle relevée pour (I_A) permet de trancher en faveur de (A). La conformation chaise à $SO_{(a)}$ ne fait donc pas de doute.

En infrarouge : Le dédoublement des bandes observé pour les isomères (A) n'a pas reçu jusqu'ici d'explication satisfaisante. Nous retiendrons cependant que ces bandes restent dans le domaine des $\nu_{SO_{(a)}}$ tandis que celles de (C) appartiennent sans ambiguïté au $SO_{(e)}$ (dans CCl_4 comme dans CH_3CN) confirmant ainsi les orientations déduites de la RMN.

2. Isomères *trans* : équilibres conformationnels.

En RMN : *a*. I_B. — Comme pour les isomères (A) et (C), $\Delta\delta_{Me_2} = 0{,}18.10^{-6}$. Cependant une comparaison avec l'acétal correspondant montre qu'il s'agit d'une coïncidence. En effet, pour ce dernier $\Delta\delta_{Me_2} = 0{,}41.10^{-6}$. La conformation chaise du dioxanne ayant été démontrée [4] et puisque nous savons maintenant que l'introduction d'un groupement SO ne modifie par le $\Delta\delta_{Me_2}$ dioxannique, nous sommes amenés à conclure que le sulfite étudié présente un équilibre conformationnel vraisemblablement du même type « chaises $\rightleftharpoons$ croisée » que celui proposé pour le dérivé non substitué en 5 [2]. Les méthyles en 5 de la forme croisée étant pratiquement équivalents [1], la valeur 0,18, moyenne entre 0,41 et 0, indique à peu près autant de forme chaise que de forme croisée.

b. II_{B_1} *et* II_{B_2}. — Les constantes de couplage $J_{H_6, H i Pr} = 5{,}5$ et 6,3 sont caractéristiques de l'isométrie *trans* [1].

Par rapport à (I_B), $\Delta\delta_{Me_2}$ décroît jusqu'à 0,09 pour (B_1) et 0,06 pour (B_2), ce qui implique une augmentation importante du pourcentage de forme croisée.

En infrarouge : Sur les spectres de (B_1) l'absence de bande $\nu_{SO_{(e)}}$ traduit l'instabilité de la forme chaise à $SO_{(e)}$ et $i\,Pr_{(a)}$; sur ceux de (B_2) la même bande est inexistante dans CCl_4 mais représente 18 % dans CH_3CN : la forme chaise à $SO_{(e)}$ et $i\,Pr_{(e)}$ est donc relativement stabilisée par solvatation, surtout au détriment des formes à $SO_{(a)}$ [chaise à $i\,Pr_{(a)}$, bateau ou croisée [3]] et un peu à celui de la forme à $SO_{(i)}$ qui reste cependant prédominante.

Dans tous les isomères *trans*, la proportion de cette forme croisée augmente donc normalement lorsqu'on passe de (I) à (II), puis à (III), ou bien de CCl_4 à CH_3CN (sauf dans le cas déjà expliqué de II_{B_2}, de plus elle est toujours supérieure aux estimations analogues faites sur les

sulfites non substitués en 5 [(2), (3)]. L'importance de la participation des formes croisées à l'équilibre paraît donc liée aux interactions supplémentaires créées par l'introduction du groupement gem diméthylé.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) L. Cazaux et P. Maroni, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3667.
(2) P. Maroni et L. Cazaux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1660.
(3) P. Maroni et L. Cazaux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2065.
(4) P. Maroni et J. P. Gorrichon, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Caractéristiques physicochimiques de cyclohepta [c ou b] thiophénones, de H-cyclohepta [c ou b] thiophènes, de sels de cyclohepta [c ou b] thiophénylium et de métallocènes thiophéniques.* Note (*) de MM. **Roger Guilard** et **Pierre Fournari**, présentée par M. Henri Normant.

Les caractéristiques polarographiques, spectroscopiques infrarouge et ultraviolette de cyclohepta [*c* ou *b*] thiophénones, de *H*-cyclohepta [*c* ou *b*] thiophènes, de sels de cyclohepta [*c* ou *b*] thiophénylium diversement substitués et de métallocènes thiophéniques sont signalées. Les valeurs des pK des hydroxycyclohepta [*c* ou *b*] thiophénones, celles des $pK_{R^{\oplus}}$ des sels de cyclohepta [*c* ou *b*] thiophénylium sont indiquées.

Nous avons examiné quelques aspects du comportement physicochimique des composés des types **1** à **10** suivants :

avec $R^1, R^2 = H, CH_3, OH, OCH_3, C_6H_5, COOC_2H_5$;
$R^3, R^4, R^5 = H$ ou CH_3;
$X, Y, Z, T = H, CH_3, COOCH_3$;
$A^{\ominus} = ClO_4^{\ominus}, BF_4^{\ominus}$.

dont les modalités de synthèse ont été indiquées récemment [(1), (2)].

POLAROGRAPHIE. — *Cyclohepta [c ou b] thiophénones.* — En milieu acide, ces cétones cycliques se réduisent selon un processus à 1 F; en milieu neutre apparaissent deux vagues à 1 F qui coalescent en milieu alcalin. La réduction s'effectue donc selon le mécanisme classique : la première vague correspond à la formation d'un radical, la seconde à sa réduction en thiophénotroponol.

Les thiophénones **1** sont plus facilement électroréductibles que leurs isomères **2**, la présence de groupes méthyle (R^1, R^2, R^3, $R^4 = CH_3$) n'exerce aucune influence sensible sur la valeur du potentiel de demi-vague.

Sels de cyclohepta [c ou b] thiophénylium. — Les sels **5** subissent une hydrolyse très rapide en milieu aqueux; les polarogrammes de leurs analogues **6** présentent, en milieu acide, deux vagues à 1 F nettement distinctes ($\Delta E_{1/2} \simeq 1{,}14$ V à pH 6,7). La première traduit la formation d'un radical libre, la seconde, la réduction du cation en un mélange de *x H*-cyclohepta [*b*] thiophènes **4**. Ces derniers composés ont d'ailleurs pu être isolés après une électrolyse à potentiel contrôlé. Le mécanisme est comparable à celui observé dans le cas de la réduction du perchlorate de tropylium ([3]).

(3 *a*, 4-8, 8 *a*-η) *et* (1-3, 3 *a*, 8 *a*-η) (*x H-cyclohepta [c ou b] thiophènes*) *chrome tricarbonyle.* — Dans le domaine des potentiels accessibles (tampons Britton-Robinson), ces composés ne présentent aucune vague polarographique.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. — *Cyclohepta [c ou b] thiophénones.* — La polarité très élevée ([4]) des molécules des types **1** et **2** se manifeste par la présence de bandes (relatives aux vibrations $\nu_{C=C}$ et $\nu_{C=O}$) qui apparaissent vers les grandes longueurs d'onde ($1500 < \nu < 1662$ cm^{-1}). Les fréquences des vibrations sont plus élevées pour les composés **1** que pour leurs isomères **2**. La présence de groupes méthyle se traduit normalement par une diminution des fréquences $\nu_{C=C}$ et $\nu_{C=O}$.

Dans le cas des dérivés hydroxylés (**1** : $R^1 = OH$, $R^2 = H$; **2**$_1$: $R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^1 = OH$; **2**$_2$: $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = OH$) une seule bande intense apparaît dans le domaine 4 000-3 000 cm^{-1} : elle traduit une vibration de valence d'OH associés (pour **1** : $\nu = 3\,332$, pour **2**$_1$: $\nu = 3\,245$ et pour **2**$_2$: $\nu = 3\,239$ cm^{-1}). On observe d'autre part une bande ν_{C-OH} à 1212 cm^{-1} dans le cas de **1** et respectivement à 1192 et 1212 cm^{-1} pour **2**$_1$ et **2**$_2$.

Thiophènes chrome tricarbonyle. — Toutes les structures **7** présentent un groupe de trois bandes entre 1983 et 1823 cm^{-1}, groupe caractéristique d'une complexation par M $(CO)_3$.

(1-3, 3 *a*, 8 *a*-η) *et* (3 *a*, 4-8, 8 *a*-η) (*x H-cyclohepta [c ou b] thiophènes*) *chrome tricarbonyle.* — De même que les métallocènes **7**, les complexes **8**

et **9** montrent trois bandes nettement séparées dans le domaine 1955-1821 cm^{-1} et il n'apparaît aucune différence sensible entre les spectres des produits des types **8** et **9**.

Sel de (3 *a*, 4-8, 8 *a*-η) *diméthyl*-5.7 (*cyclohepta* [*b*] *thiophénylium*) *chrome tricarbonyle* **10**. — Pour les vibrations du groupe Cr $(CO)_3$ on observe une morphologie analogue à celle indiquée dans les deux cas précédents, mais l'ensemble des trois bandes est déplacé vers les faibles longueurs d'onde : 2 037, 2 009 et 1970 cm^{-1}.

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE. — *x H-cyclohepta* [*c ou b*] *thiophènes*. — Le spectre des composés **3** ($R^1 = R^2 = CH_3$) ne présente qu'une seule bande qui apparaît à 231 nm ($\varepsilon_{max} = 51\,000$) pour le dérivé 6 *H*, à 285 nm ($\varepsilon_{max} = 11\,000$) pour l'isomère 4 *H* : l'effet bathochrome observé est probablement attribuable à la différence de conjugaison.

Tous les spectres des composés de type **4** montrent deux bandes distinctes : l'une dont le maximum se situe, comme dans le cas des composés précédents, vers 232 nm ($12\,600 < \varepsilon_{max} < 25\,900$) (et qui paraît caractéristique d'une disubstitution α, β ou β, β'-thiophénique); l'autre, qui apparaît entre 273 et 302 nm ($4\,600 < \varepsilon_{max} < 16\,500$), propre au cycle tropilidénique. Pour deux distributions π identiques (6 *H* par exemple) la présence d'un groupe méthyle supplémentaire se traduit — normalement — par un léger effet bathochrome.

Sels de cyclohepta [*c ou b*] *thiophénylium*. — Les spectres des sels **5** et **6** ont été comparés à ceux des sels de tropylium **11** ([5]), de diméthyl-2.4 benzotropylium **12** ([6]) et de diméthyl-5.7 cyclohepta [*b*] furannylium ($C_{11}H_{11}ClO_5$, F 144°C) **13**, obtenu au départ de la diméthyl-5.7 cyclohepta [*b*] furannone-6 ($C_{11}H_{10}O_2$, F 93°C). Sur tous les spectres, on observe une bande plus ou moins intense ($4\,400 < \varepsilon_{max} < 78\,000$) dans le domaine 260-300 nm, bande caractéristique du cation tropylium et qui apparaît à des longueurs d'onde croissant dans l'ordre suivant :

13 ($\lambda_{max} = 259$ nm) < **11** (274) < **12** (282) < **6** (282-290) < **5** (299-303).

L'effet bathochrome de groupes méthyle est faible (≃ 2 nm). Les sels **12**, **13** et **6** absorbent également dans la région 305-345 nm ($3\,000 < \varepsilon_{max} < 5\,700$); les composés **5** ne donnent aucune bande dans ce domaine. Enfin — mais pour les seuls sels **6** — on note une troisième bande ($338,5 < \lambda_{max} < 346$ nm) de faible intensité ($3\,700 < \varepsilon_{max} < 6\,000$).

Perchlorate de (3 *a*, 4-8, 8 *a*-η)-(*Diméthyl*-5.7 *cyclohepta* [*b*] *thiophénylium*) *chrome tricarbonyle*. — Le spectre du composé **10** et celui du perchlorate de tropylium chrome tricarbonyle **14** montrent respectivement deux bandes intenses à 283 et 269 nm. Pour les dérivés **10** et **14** on note, de plus, la présence de deux bandes de faible intensité (pour **10** à 321 et 344 nm, pour **14** à 294 et 322 nm).

DÉTERMINATION DE pK. — *Hydroxycyclohepta [c ou b] thiophénones.* — Les pK_a des trois hydroxycycloheptathiophénones : **1**, **2**$_1$, **2**$_2$ déterminés, soit par spectroscopie ultraviolette, soit par potentiométrie, sont respectivement : 9,90, 9,50 et 9,10.

Sels de cyclohepta [c ou b] thiophénylium. — Seuls les $pK_{R^\oplus}$ des composés **6** ont été déterminés : diverses méthodes ont été utilisées mais la potentiométrie s'est avérée la plus satisfaisante et les valeurs suivantes ont été obtenues :

Composé **6**......	$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$	$R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$	$R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$
$pK_{R^\oplus}$..........	6,2	6,7	7,2

L'ensemble des résultats observés met en évidence la différence de comportement des dérivés α, β et β, β'-thiophéniques.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(¹) R. GUILARD et P. FOURNARI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1437.
(²) R. GUILARD, J. TIROUFLET et P. FOURNARI, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
(³) A. M. KHOPIN et S. I. ZHDANOV, *Electrokhimiya*, 4, 1968, p. 228.
(⁴) H. LUMBROSO, C. PIGENET et R. GUILARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1905.
(⁵) W. VON E. DOERING et L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3203.
(⁶) D. MEUCHE, W. SIMON et E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1959, p. 452.

Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel,
21-Dijon,
Côte-d'Or.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoolyse de la structure* >PN<(cycle), *une nouvelle méthode de synthèse des spirophosphorannes à liaison* P—H. Note (*) de

MM. **Ramon Burgada** et **Daniel Bernard**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent les propriétés, la synthèse et les avantages d'un nouveau réactif utilisé pour la préparation de spirophosphorannes à liaison P—H.

La synthèse des spirophosphorannes à liaison P—H à partir des glycols et des aminoalcools par alcoolyse et transamination de la liaison P—NMe_2 a été largement développée ces dernières années; quoique très générale cette méthode exige souvent le chauffage du mélange réactionnel pour éliminer la diméthylamine formée dans un temps convenable. Il résulte de cette dernière exigence que certaines réactions ne peuvent être réalisées dans ces conditions par suite de réactions secondaires (redistributions, déshydratations, produit formé altéré en milieu fortement basique, etc.).

Le problème est en fait ramené à la recherche d'un réactif du phosphore trivalent comportant un ou des substituants susceptibles d'être alcoolysés et aminolysés à basse température avec formation du phosphoranne cherché et libération d'un substrat non réactif facilement éliminable. Diverses structures ont été proposées dans ce but :

(A) >PCl ([1]); (B) >PO CON Me_2 ([2]); (C) >PO COR ([3])

Le spirophosphoranne (I) a été préparé pour la première fois par Anschutz, quoique décrit sous la forme (I′), avec un rendement de 26 % [PCl_3 + pyrocatéchol ([1])]. Puis récemment ([4]) par réaction de la structure (C) sur le pyrocatéchol avec un rendement brut de 66 % (produit non isolé) selon une méthode décrite par Nifant'ev ([3]).

I I′

Nous avons obtenu le même composé, quantitativement, par alcoolyse de (II) en solution benzénique; (I) précipite en fin de réaction, il est filtré et recristallisé dans l'éther, F 90°.

II + pyrocatéchol $\xrightarrow[(C_6H_6)]{20°}$ I + HN(cycle)

II

(II) δ (^{31}P), $-$ 124.10^{-6} (C_6H_6), F 60° (éther); Ė$_{0,2}$ 95°; a été préparé par réaction du dérivé chloré correspondant sur le pyrrole dans C_6H_6 en présence de Et_3N avec un rendement de 85 %.

(I) δ (^{31}P), $+$ 21.10^{-6}, J_{PH}, 899 Hz (C_6H_6). δ (^{1}H) (C_6D_6), 6,9.10^{-6}, massif aromatique; 8,6.10^{-6}, J_{HP} 900 Hz, proton PH. Infrarouge : ν_{PH}, 2 450 cm^{-1} (CCl_4).

Nous n'avons pas décelé dans le spectre de ^{31}P la présence de la forme (I′) ni à température ordinaire ni à 80°. Il semble donc que s'il y a équilibre tautomère $P_{III} \rightleftharpoons P_V$ celui-ci est fortement déplacé vers la forme P_V. La réaction de (II) avec une molécule de pinacol est plus lente :

III

(III) Ė$_{10^{-1}}$ 98-100°; δ (^{31}P), $+$ 29.10^{-6}, J_{PH} 850 Hz (liquide pur). δ (^{1}H) (C_6D_6), 6,9.10^{-6}, massif aromatique; 1,1.10^{-6} (deux pics séparés de 1,1 Hz), CH_3; 7,8.10^{-6}; J_{HP}, 852 Hz, proton PH.

Le mélange brut de réaction contient en plus de (III), le spirophosphorane (I) et le spirophosphorane symétrique comportant deux cycles pinacol. (IV) δ (^{31}P), $+$ 42.10^{-6}, J_{PH} 800 Hz ([5]), ainsi qu'une impureté. (V) δ (^{31}P), $-$ 16.10^{-6}, J_{PH} 680 Hz [probablement $\overline{OCMe_2CMe_2OP}(O)H$]; l'ensemble de ces produits secondaires représente moins de 20 %. (IV) et (V) se forment dès le début de la réaction tandis que (I) n'apparaît qu'en fin de réaction. La distillation du produit brut permet d'éliminer (IV) et (V), on obtient (III) contenant 5 % de (I).

De même que pour (I) nous ne pouvons déceler dans (III) (en solution dans le toluène) la présence d'une forme tautomère P_{III} ceci jusqu'à 110°.

Dans les têtes de distillation de (III) brut nous trouvons comme impuretés (IV) et (V). Le chauffage à 120° provoque la disparition complète de (IV) et la formation de (V) en quantité importante ainsi que de (I) en petite quantité. De même, le spirophosphoranne (VI) a été préparé par réaction de la structure (C) sur le glycol [([3]), ([4])], avec un rendement de 30 % dans un cas, non précisé dans l'autre. Nous avons obtenu (VI) avec un rendement de 80 % par alcoolyse de (VII).

VII (6) VI

(VI) δ (^{31}P), $+$ 23.10^{-6}, J_{PH} 875 Hz (pur). δ (^{1}H), 7,8.10^{-6}, J_{HP} 870 Hz (C_6D_6). Infrarouge : ν_{PH}, 2 410 cm^{-1}; ν_{OH} (associé), 3 400 cm^{-1}.

Dans le spectre de ^{31}P du mélange réactionnel brut on peut constater que les 20 % restants sont constitués par deux pics à -132.10^{-6} et à -127.10^{-6}, 15 % et par les deux spirophosphorannes symétriques du pyrocatéchol (I) et du glycol (VIII) ([7]). Seule l'une des branches du doublet de (I) est visible, celle qui est à champ faible, l'autre étant confondue avec l'une des branches du doublet PH de (VI) celle qui est à champs forts; par contre, les trois doublets PH sont visibles dans le spectre protonique.

Comme dans le cas précédent la distillation permet d'effectuer une séparation partielle des composantes du mélange (VI) + (I) et (VI)+(VIII); cependant le chauffage qui en résulte augmente les proportions des composés symétriques (I) et (VIII).

Une étude du spectre de ^{31}P en variation de température du mélange (VI) + (VIII) montre que les signaux correspondant aux doublets PH des spirophosphorannes (VI) et (VIII) diminuent d'intensité tandis que les pics à -127 et -132.10^{-6} augmentent, le phénomène est réversible en revenant à la température ordinaire. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un équilibre tautomère $P_{III} \rightleftharpoons P_V$.

$POCH_2CH_2OH$

VI″ VI VI′

Le signal à -132.10^{-6} correspondant à la forme phosphite du spirophosphoranne (VIII) ([8]) et le signal à -127.10^{-6} a la forme phosphite (VI′) ou (VI″) du spirophosphoranne (VI).

Afin d'obtenir une information sur le sens de l'ouveture de (VI) nous avons réalisé la réaction suivante :

$POCH_2CH_2OP$ + HN

IX

(IX) ([3]), $\acute{E}_{0,2}$ 160°. δ(^{31}P), -129.10^{-6} présente une chaîne glycol linéaire, nous déduisons cette information du spectre de r. m. p. (intégration conforme) qui présente pour les protons aliphatiques un signal composé de quatre pics à δ $3,1.10^{-6}$, les deux branches centrales étant de plus faible intensité, ce signal ne peut correspondre à une structure dioxaphospholanne, par contre nous l'avons observée dans un certain nombre de « diphosphites cycliques » analogues à (IX).

Cette dernière réaction nous incite à penser que la forme (VI″) est en équilibre avec la forme (VI); par contre, nous n'avons pas d'arguments en faveur de la forme (VI′) invoquée par Nifant'ev et coll. ([3]).

Les δ de ^{31}P déterminés par rapport à H_3PO_4 à 85 % référence interne et les mesures en variation de température ont été déterminés avec un appareil « JEOL » C 60 H-L.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) L. ANSCHUTZ et W. BROEKER, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 1246; 76, 1943, p. 218.

(2) N. K. KOCHETKOV, E. E. NIFANT'EV, I. P. GUDKOVA et M. P. KOROTEEV, *Zhur. Obsch. Khim.*, 40, 1970, p. 2528.

(3) I. V. FURSENKO, G. T. BAKHALOV et E. E. NIFANT'EV, *Zhur. Obsch. Khim.*, 38, 1968, p. 2528; E. E. NIFANT'EV et I. V. FURSENKO, *Russian Chem. Rev.*, 39, 1970, p. 1050, traduction anglaise.

(4) A. MUNOZ, M. T. BOISDON, J. F. BRAZIER et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1424.

(5) M. SANCHEZ, R. WOLF, R. BURGADA et F. MATHIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 773.

(6) R. BURGADA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 136.

(7) R. BURGADA, D. HOUALLA et R. WOLF, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 356.

(8) H. GERMA, M. WILLSON et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1426.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 31,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la désamination nitreuse de l'aminométhyl-1 cyclohexène.* Note (*) de MM. **Dan Fărcasiu** et **Léonard H. Schwartz**, présentée par M. Henri Normant.

Contrairement aux donnés de littérature, la désamination nitreuse de l'aminométhyl-1 cyclohexène conduit à un mélange de méthylène-2 cyclohexanol (transposition allylique) et cyclohexène-1 yl-carbinol.

Colonge et Daunis ont publié [1] que la désamination nitreuse d'aminométhyl-1 cyclohexène **1** produit deux alcools non saturés : cyclohexène-1 yl-carbinol **2** et cycloheptène-2 ol-1 **3**. Ce résultat nous a paru surprenant, puisque l'apparition d'alcool **3** serait inattendue à partir d'ion carbonium intermédiaire **4**. Si deux produits non saturés étaient formés, ce serait de préférence des alcools **2** et méthylène-2 cyclohexanol **5**, formés par suite de l'attaque nucléophile aux deux extrémités du cation allylique **4**. Nous avons donc décidé de reprendre l'étude de cette réaction.

L'aminométhyl-1 cyclohexène **1** a été obtenu, soit par la réduction du cyanocyclohexène **6** par l'hydrure de lithium et d'aluminium à basse température [1], soit comme produit secondaire de la réaction du dérivé N-benzoylé de l'aminométhyl-2 cyclohexanol *trans* **7** avec le chlorure de thionyle [[2], [3]].

Le spectre de RMN du **1** présente des absorptions à $\tau = 4{,}46$ (1 H, multiplet, H vinylique), 6,88 (2 H, singulet élargi, CH_2N), 7,82-8,17 (4 H, multiplet, CH_2 allyliques), 8,52-8,58 (4 H, multiplet, CH_2) et $8{,}83.10^{-6}$

(2 H, singulet, NH_2), en accord avec sa structure. Son spectre de masse présente le pic moléculaire à m/e 111 et le pic de base à m/e 30 ($CH_2NH_2^+$), déplacés à m/e 114 et, respectivement, 32 dans **1** *a* (préparé à partir du dérivé N-benzoylé de l'amino (méthyl-d_2)-2 cyclohexanol-d-1, **7** *a* [3]).

CD_2NH_2 D **1a**

H $CD_2NHCOC_6H_5$ OH D **6a**

Nous avons constaté que la désamination du phosphate diacide de l'amine **1** par du nitrite de sodium en solution aqueuse [4] donne en effet un mélange de deux alcools non saturés, à peu près avec le rendement et dans la proportion indiqués dans le travail cité [1], mais ces alcools se sont avérés identiques (CPV et spectre de masse) avec **2** et **5** obtenus par la réduction du cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle **8** par l'hydrure de lithium et d'aluminium [5]. De même, le spectre de RMN du produit brut de désamination s'accorde avec un mélange de **2** et **5**. Au contraire, le cycloheptène-2 ol-1 **3** n'a pas été trouvé parmi les produits (un mélange synthétique de trois alcools **2**, **3** et **5** est nettement séparé par CPV). Plusieurs autres produits — aucun ne représentant plus de 1 % — ont été observés, mais leur identification n'a pas été tentée.

Il nous semble peu probable que la contradiction entre nos résultats et ceux des autres auteurs [1] provienne d'une différence de mode opératoire (aucun détail expérimental n'a été révélé dans le travail antérieur); signalons que les constantes physiques attribuées [1] à **3** (n_D^{25} 1,4838, d_4^{25} 0,952) s'accordent mieux avec les valeurs que l'on trouve dans la littérature [6] pour **5** (n_D^{20} 1,4843, d^{20} 0,955) qu'avec celles de **3** (n_D^{25} 1,4890, d_4^{20} 1,0028) [7].

(*) Séance du 21 juin 1971.

Department of Chemistry,
The City College of the City University
of New York,
New York, N. Y. 10031, U. S. A.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité en milieu acide de diarylcarbinols vis-à-vis de quelques nucléophiles.* Note (*) de MM. **Bernard Bodo** [1], **Jean Andrieux** et **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

Des alcools diaryliques analogues du xanthydrol, capables de donner lieu, en milieu acide, à la formation de carbocations stabilisés, sont réduits en hydrocarbures correspondants par l'isopropanol-acide chlorhydrique et réagissent en milieu acide avec des méthyl ou méthylène-cétones pour conduire aux dérivés de substitution. Dans le cas du dibenzyl-10.10 dihydro-9.10 anthranol-9 **1** *e* le carbocation intermédiaire se transpose en dibenzyl-9.10 anthracène. L'interprétation de ces réactions et les propriétés des produits obtenus sont décrites.

Des travaux de Fosse [2] ont montré que le xanthydrol **1** *a* est réduit en xanthène **4** *a* par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, ce qui correspond à un transfert d'hydrures, et réagit en milieu acide avec des composés β-dicarbonylés à hydrogène mobile. Kronhke [3] a obtenu la condensation du perchlorate de xanthylium (facilement accessible par action de l'acide perchlorique sur le xanthydrol) sur des méthylcétones, nucléophiles faibles, pour conduire à **3** *a*. Nous avons par ailleurs [4] étendu ces réactions à d'autres sels de benzopyrylium.

Nous avons été amenés à étudier le comportement dans des conditions semblables d'alcools diaryliques, analogues au xanthydrol, où l'oxygène hétérocyclique est remplacé, soit par un groupe C=C **1** *b*, **1** *c* et **1** *d*, ce qui permet de conserver une densité électronique comparable dans le noyau central, soit par un carbone substitué **1** *e*.

H OH — 1 ; H (⊕) — 2 ; R_2 CH-CO-R_1, H — 3 ; H H — 4

X = -O- : *a* ; -CH=CH- : *b* ; >C=C(C_6H_5)(H) : *c* ; >C=C(C_6H_5)(C_6H_5) : *d* ; >C(CH_2-C_6H_5)(CH_2-C_6H_5) : *e*

Le traitement de ces carbinols par un mélange d'isopropanol et d'acide chlorydrique concentré (2/1) à ébullition pendant 1 h permet, dans tous les cas, leur réduction par transfert d'hydrures. Dans ces conditions, **1** *b* conduit au 5 H-dibenzo-[*a*, *d*] cycloheptène **4** *b* [F 133°C, litt. [5] 131°C]

(Rdt 93 %). De même, **1** *c* est réduit en benzyl-9 anthracène [F 131°C, litt. ([6]) 133°C] (Rdt 50 %) et **1** *d* en benzydrylidène-10 dihydro-9.10 anthracène **4** *d* [F 260°C, litt. ([7]) 258°C] (Rdt 97 %).

1 *e* donne le dibenzyl-9.9 dihydro-9.10 anthracène **4** *e* [F 178° C, litt. ([6]) 178°C] (Rdt 90 %). RMN ($CDCl_3$), $3{,}37.10^{-6}$ (*s*), 2 *p*, $-CH_2-$ en 10; $3{,}53.10^{-6}$ (*s*) 4 *p*, $-CH_2-$benzyl; 6,36 à $7{,}67.10^{-6}$ (massif), 18 *p* aromatiques.

Tableau

Cétones	Rdt (%)	F (°C) (C_2H_5OH)	3 *b*	IR (*) (cm^{-1}) ν (C=O)	RMN (**) ($CDCl_3$) (10^{-6})
$CH_3-CO-CH_3$	96	126	R_1 : CH_3 ; R_2 : H	1 712	(*a*)
$CH_3-CH_2-CO-CH_3$	97	97	R_1 : CH_3 ; R_2 : CH_3	1 710	(*b*)
$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ ..	57	137	R_1 : C_6H_5 ; R_2 : C_6H_5	1 675	(*c*)
$CH_3-CH_2-CO-C_6H_5$ ..	73	124	R_1 : C_6H_5 ; R_2 : CH_3	1 671	(*d*)
$C_6H_5-CO-CH_3$	–	Liq.	R_1 : C_6H_5 ; R_2 : H	1 683	(*e*)

(*) Pris en pastille de K Br.

(**) Enregistrés sur spectrographe « Varian » A 60. TMS référence interne.

(*a*) 1,78 (*s*), $-CH_3$; 2,84 (*d*) (J = 7 Hz), $-CH_2-$; 4,63 (*t*)—CH; 6,98 (*s*), CH=CH; arom. 8 *p* centrés à 7,33.

(*b*) 0,65 (*d*) (J = 6,5 Hz), $-CH_3$; 1,62 (*s*), $-CH_3$; 3,52 (*m*), CH—CO; 4,15 (*d*) (J = 11,5 Hz), —CH; 7,00 (*s*), CH=CH; 7,20 à 7,40, massif arom.

(*c*) 5,04 (*d*) (J = 11 Hz), —CH; 5,61 (*d*) (J = 11 Hz), —CH; 6,85 à 7,86, massif arom. + éthyléniques.

(*d*) 0,71 (*m*), $-CH_3$; 4,45 (*m*), CH—CH; 6,99 à 7,72, massif arom. + éthyléniques.

(*e*) 3,44 (*d*) (J = 7 Hz), $-CH_2-$; 4,88 (*t*) (J = 7 Hz), —CH; 6,90 à 7,84, massif arom.; 6,98 (*s*) CH=CH.

En milieu acide fort (acide perchlorique dans acide acétique) ces alcools sont protonés et, comme le xanthydrol, donnent lieu à la formation de carbocations **2** colorés : rouge vif pour **2** *b*, vert sombre pour **2** *c* et **2** *d*, orangé pour **2** *e*.

Les carbinols **1** *b*, **1** *c* et **1** *d* réagissent avec des méthyl ou méthylène-cétones dans l'acide acétique à chaud en présence d'acide perchlorique à 67 %, par l'intermédiaire des cations **2**, pour conduire aux dérivés de substitution du type **3**.

C'est ainsi que la 5 H-dibenzo-[*a*, *d*] cycloheptènol-5 **1** *b* se condense avec différentes cétones pour donner les composés du type **3** *b* contenus dans le tableau ci-dessus.

Le benzydrylidène-10 dihydro-9.10 anthranol-9 **1** *d* réagit dans les mêmes conditions sur l'acétophénone et on isole **5** ($R = C_6H_5$) (F 204-205°C) (Rdt 52 %). Infrarouge : ν (C=O), 1666 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$), $3{,}72.10^{-6}$ (*d* : J = 7,3 Hz), 2 *p*, $-CH_2-$; $4{,}79.10^{-6}$ (*t* : J = 7,3 Hz), 1 *p*, $-CH-$; 6,71 à $8{,}11.10^{-6}$ (massif), 23 *p* arom. Avec l'acétone, on obtient **5** ($R=-CH_3$) (F 210°C) (Rdt 83 %). Infrarouge : ν (C=O), 1710 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$), $2{,}09.10^{-6}$ (*s*), 3 *p*. $-CH_3$; $3{,}12.10^{-6}$ (*d* : J = 7,5 Hz), 2 *p*, $-CH_2-$; $4{,}58.10^{-6}$ (*t* : J = 7,5 Hz), 1 *p*, $-CH-$; 6,83 à $7{,}54.10^{-6}$ (massif), 18 *p*, arom.

Le benzylidène-10 dihydro-9.10 anthranol-9 **1** *c*, fixe l'acétophénone et on isole un composé fluorescent (F 257-258°C) (Rdt 52 %). Infrarouge : ν (C=O), 1675 cm^{-1}. RMN (DMSO D_6), $5{,}15.10^{-6}$ (*s*), 2 *p*, $-CH_2-$; $5{,}46.10^{-6}$ (*s*), 2 *p*, $-CH_2-CO$; 7,14 à $8{,}64.10^{-6}$ (massif), 18 *p* arom.; uniquement compatible avec la structure **7** ($R=C_6H_5$). Une confirmation de cette structure a été apportée par la dégradation en milieu alcalin qui conduit au méthyl-9 benzyl-10 anthracène [F 165-166°C, litt. (8) 168°C].

H CH2-CO-R C6H5 C6H5 **5** — C6H5 H **2c** — H CH2-CO-R C6H5 H **6** — CH2-CO-R CH2 C6H5 **7**

Il faut donc admettre que le cation **2** *c*, dont la charge est délocalisée, réagit par le sommet 9 pour donner **7** par l'intermédiaire de **6** qui subit une prototropie. Remarquons d'ailleurs que l'anthranyl-phényl-méthanol, isomère de **1** *c*, qui donne lieu à la formation du même carbocation **2** *c* par protonation, conduit au dérivé **7** ($R=C_6H_5$) (Rdt 73 %) lorsqu'il est condensé avec l'acétophénone.

Avec l'acétone, **1** *c* aboutit à l'acétonyl-9 benzyl-10 antracène **7** ($R=CH_3$) (F 196°C) (Rdt 36 %) Infrarouge : ν (C=O), 1714 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$), $2{,}10.10^{-6}$ (*s*), 3 *p*, $-CH_3$; $4{,}75.10^{-6}$ (*s*), 2 *p*, $-CH_2-CO$; $5{,}08.10^{-6}$ (*s*), 2 *p*, $-CH_2$; 7,20 à $8{,}45.10^{-6}$ (massif), 13 *p* arom.

Nous n'avons pas observé de réaction de condensation sur l'acétophénone dans le cas du dibenzyl-9.9 dihydro-9.10 anthranol.10 **1** *e*. En milieu acide fort, il donne une coloration orangée, attribuable à la formation du cation **2** *e*, qui disparaît rapidement. On isole, d'une part, du dibenzyl-9.10 anthracène [F 243°C, litt. (6) 240°C] (Rdt 36 %) provenant d'un réarrangement du carbocation : on peut admettre qu'il s'agit d'une transposition sigmatropique 1-4 prévisible d'après les règles de Woodward-Hoffmann. D'autre part, il se forme du benzyl-9 anthracène, produit de l'élimination d'un groupe benzyle à partir du cation **2** *e*.

Ces travaux préliminaires ont permis de montrer que, si tous les diarylcarbinols étudiés se comportent de façon analogue au xanthydrol vis-à-vis de la réduction par transfert d'hydrures, seuls ceux qui peuvent donner lieu à la formation de carbocations suffisamment stables réagissent sur des nucléophiles faibles, comme des méthyl et méthylène-cétones, pour conduire aux dérivés de substitution correspondants.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) Ce travail fait partie de la Thèse de Doctorat d'État (Paris) de Bernard Bodo (à soutenir).

(2) R. Fosse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 35, 1906, p. 1005.
(3) F. Krohnke et K. Dickore, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 46.
(4) J. Andrieux, J. Aknin, H. Cunha, C. Deschamps-Vallet et D. Molho, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 426.
(5) W. Treibs et H. J. Klinkhammer, *Chem. Ber.*, 84, 1951, p. 671.
(6) E. Bergmann et S. Fujise, *Ann. Chem.*, 480, 1930, p. 188.
(7) P. L. Julian, W. Cole et T. F. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2508.
(8) E. Berliner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 533.

Laboratoire de Chimie,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue de Buffon, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions d'halohydrines vicinales stéroïdes et de leurs esters par l'hydrure de tri-n-butyl-étain; stéréochimie de quelques migrations radicalaires de groupes acétoxy ou benzoxy.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Robert Lorne**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Six exemples de chloro-5 α stéroïdes portant des groupes hydroxyle, acétoxy ou benzoxy en 3 β et 4 β ou en 3 β et 6 β montrent que la réduction par l'hydrure de tri-*n*-butyl-étain conduit aux 5 α-stéroïdes correspondants.

Trois exemples de transposition radicalaire ont été notés au cours de la réduction par le même procédé des halogéno-6 β diacétoxy-3 β, 5 α cholestanes, du diacétoxy-3 β, 5 α bromo-4 β cholestane et du chloro-4 α benzoxy-5 β chlolestanol-3 β qui conduisent respectivement au diacétoxy-3 β, 6 α 5 α-cholestane, au diacétoxy-3 β, 4 α 5 α-cholestane et au benzoxy-4 β 5 α-cholestanol-3 β.

Un travail précédent (1) avait indiqué que la réaction de l'acétoxy-3 β cholestène-4 **17** *a* avec l'acide hypochloreux donnait un mélange complexe contenant essentiellement la chlorhydrine transposée **4**. Nous avons séparé les autres constituants de ce mélange et entrepris la détermination de leurs structures. Parmi les moyens chimiques possibles, il fallait choisir un procédé doux de réduction de l'halogène qui ne perturbe pas autant que possible, les fonctions voisines hydroxyle ou ester. Divers halogénures aliphatiques, alicycliques et aromatiques ont été réduits par les hydrures organostanniques qui mettent en œuvre un mécanisme radicalaire (2). Peu d'exemples de réduction d'halohydrines vicinales par ce moyen ont été mentionnés [(3), (4)] et nous avons jugé utile d'étudier la réduction de diverses halohydrines stéroïdes ainsi que de leurs esters, pour obtenir quelques renseignements sur la structure et la stéréochimie des produits formés. Des publications récentes [(5), (6)] nous amènent à présenter dès maintenant nos premiers résultats.

Pour commencer, des halohydrines diaxiales connues, telles que **1** (1), **3** (1) et **9** (7) ont été traitées dans le benzène anhydre par l'hydrure de tri-*n*-butyl-étain en présence d'une quantité catalytique d'aza-bisisobutyronitrile (ABIN) pendant quelques heures à reflux. **1** donne après 2 h, 78 % de benzoxy-3 β 5 α-cholestanol-4 β **5**, F 240° (8); **3** donne après 2 h, 54 % d'acétoxy-3 β 5 α-cholestanol-4 β **7** (9) et 10 % d'acétoxy-4 β 5 α-cholestanol-3 β **8** (9); ce dernier provient d'une équilibration thermique de **7**. **9** a donné 87 % d'acétoxy-3 β 5 α-cholestanol-6 β **11**, F 158° (10).

Les chloro-5 α benzoxy-4 β ou acétoxy-4 β ou encore acétoxy-6 β cholestanes substitués **2** (1), **4** (1) et **10** donnent tous les 5 α-stéroïdes correspondants, c'est-à-dire respectivement 69 % de **6**, F 168° (8); 41 % de **8** et 15 % de **7** (9); 82 % de **12** (11).

Les six exemples précédents montrent que les radicaux tertiaires formés en position 5 à partir des chloro-5 α stéroïdes portant en 4 β ou en 6 β soit un groupe hydroxyle, soit un groupe acyloxy, réagissent avec l'hydrure de tributyl-étain pour donner principalement les dérivés correspondants du 5 α-cholestane.

	R	R′			R	R′
1 :	C_6H_5CO	H	→	**5** :	C_6H_5CO	H
2 :	H	C_6H_5CO	→	**6** :	H	C_6H_5CO
3 :	CH_3CO	H	→	**7** :	CH_3CO	H
4 :	H	CH_3CO	→	**8** :	H	CH_3CO

9 : R′ = H → **11** : R′ = H

10 : R′ = CH_3CO → **12** : R′ = CH_3CO

Parmi les halogénures secondaires accessibles, nous avons étudié la réduction des chloro-6 β ou bromo-6 β diacétoxy-3 β 5 α-cholestanes **13** et **14** par l'hydrure de tributyl-étain dans le benzène en présence de ABIN. On obtient ainsi 63 et 59 % de diacétoxy-3 β, 6 α 5 α-cholestane **16** [11] sans aucune trace de diacétoxy-3 β 5 α-cholestane. La rupture homolytique de la liaison $C^{6\beta}$-halogène conduirait d'abord à un radical secondaire en C^6 qui se transformerait en un radical tertiaire en C^5 par une migration-1.2 du groupe acétoxy voisin analogue à celles qui ont été mises en évidence pour d'autres radicaux α-acétoxy et α-benzoxy [[12], [13]].

13 : X = Cl
14 : X = Br

15

16

Une seconde possibilité est la formation intermédiaire d'un radical dioxolannique du type **15**, déjà envisagé dans d'autres cas [[12], [13]] et qui pourrait évoluer rapidement soit vers le radical secondaire en C^6, soit vers le radical tertiaire en C^5; celui-ci prédominerait nettement dans la réaction finale avec l'hydrure de tributyl-étain [14].

Nous avons observé un autre exemple de migration radicalaire d'un groupe acétoxy pendant la réduction du bromo-4 β diacétoxy-3 β 5 α cholestane **18**, qui conduit principalement au diacétoxy-3 β, 4 α 5 α-cholestane **19** ([11]). Le bromure **18**, F 168°, avait été obtenu, parmi d'autres composés, par action du N-bromoacétamide et de l'acétate de sodium dans l'acide acétique sur l'acétoxy-3 β cholestène-4 **17** *a*. Cette réaction avait été décrite par Collins ([15]) qui avait proposé la formule d'un bromo-4 α diacétoxy-3 β, 5 β 5 β-cholestane pour le composé F 168°. La structure **18** est appuyée sur son spectre de RMN caractéristique ($CDCl_3$) : δ 1,35 ($C^{19}H_3$, *s*) ; 2,07 et 2,1 (CH_3COO, 2 *s*) ; 4,92 (C^3—H, *m* large) et 5,35 (C^4—H, *d*, J ∼ 4) ; le déplacement à champ faible du proton en 4 α est dû à l'effet d'anisotropie du groupe acétoxy en 5 α ([16]). Par hydrolyse douce à température ordinaire ([15]) à l'aide de potasse méthanolique, on obtient l'acétoxy-5 α bromo-4 β cholestanol-3 β, F 165° qui, traité par la potasse méthanolique à chaud, a donné la Δ^4-cholesténone-3 conformément à sa structure de bromhydrine *cis*.

17 : *a* : R = CH_3 → **18** → **19**

17 : *b* : R = C_6H_5 → **20** → **6**

Finalement, un chlorhydrine-benzoate de structure probable **20**, traité par l'hydrure de tri-*n*-butyl-étain, a donné un alcool-benzoate dont le spectre de RMN est identique à celui du benzoxy-4 β 5 α-cholestanol-3 β **6**, déjà préparé ci-dessus par réduction de **2**. Cette migration radicalaire du groupe benzoxy est analogue à celles observées plus haut pour le groupe acétoxy, mais dans le cas du chloro benzoate **20**, le radical tertiaire après transfert d'hydrogène par l'hydrure de tributyl-étain, a conduit à une inversion du carbone 5 pour donner une jonction *trans* des cycles A et B ([14]).

Le chlorohydrine benzoate **20**, F 164° ([8]), avait été obtenu, parmi d'autres produits, par action de l'acide hypochloreux sur le benzoxy-3 β cholestène-4 **17** *b*. Par action douce de la potasse méthanolique, **20** donne un mélange d'époxy-4 β, 5 cholestanol-3 β et de benzoxy-3 β époxy-4 β, 5 cholestane, ce dernier résultant d'une addition basocatalysée du groupe

oxy-3 β de **20** sur le carbonyle du benzoate voisin puis formations d'un groupe benzoxy en 3 β et de l'époxyde en 4 β, 5. Par oxydation avec l'acide chromique, **20** donne la chloro-4 cholestène-4 one-3 (11). Par acétylation de **20**, on obtient l'acétate correspondant F 181° dont le spectre de RMN ($CDCl_3$) : δ 1,2 ($C^{19}H_3$, *s*); 5,15 (1 H, *m* étroit) et 5,41 (1 H, pic mal résolu), présente la particularité d'un singulet à δ 1,33 attribuable au groupe acétoxy axial en 3 β blindé par le noyau aromatique du benzoate axial en 5 β (17).

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) S. JULIA et R. LORNE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1617.

(2) *Voir* des revues récentes par H. G. KUIVILA : (*a*) *Advan. Organometal. Chem.*, 1, 1964, p. 47; (*b*) *Accounts of Chem. Res.*, 1, 1968, p. 299; (*c*) *Synthesis*, 1970, p. 499.

(3) E. J. WALSH, Observation non publiée, réf. (2*a*), p. 74.

(4) Sur la réduction d'une iodolactone par l'hydrure de tri-*n*-butyl-étain, *voir* H. O. HOUSE, S. G. BOOTS et V. K. JONES, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2519.

(5) *Voir* d'intéressantes réductions par le même moyen dans la série des halogéno-acétoxynorbornènes : G. M. WHITESIDES et J. SAN FILIPPO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6611; V. M. A. CHAMBERS, W. R. JACKSON et G. W. YOUNG, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1275.

(6) Une synthèse de la déoxyuridine mettant en œuvre une réduction d'un iodobenzoate vicinal : A. HOLY, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 189.

(7) L. F. FIESER et M. FIESER, *Steroids*, Reinhold Publishing Co., New York, 1959, p. 192.

(8) Tous les produits nouveaux mentionnés dans ce travail ont été examinés en chromatographie sur couche mince et ont donné des analyses centésimales correctes ainsi que des spectres infrarouges et de RMN conformes à leurs structures.

(9) Leurs spectres de RMN sont conformes à leurs structures et leurs points de fusion correspondent bien à ceux indiqués par S. M. KUPCHAN, P. SLADE, R. J. YOUNG et G. W. MILNE, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 499.

(10) L. F. FIESER et M. FIESER (7), p. 197 indiquent F 144°; RMN conforme.

(11) Identique en tous points à un échantillon authentique.

(12) J. M. SURZUR et P. TEISSIER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1981; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3060.

(13) D. D. TANNER et F. C. P. LAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7535.

(14) Pour la réduction des *cis* et *trans* chloro-9 décalines par l'hydrure de tri-*n*-butyl-étain, on avait déjà noté une certaine stéréosélectivité dans le transfert d'hydrogène au radical tertiaire : les deux chlorodécalines avaient conduit au même mélange 6 : 1 de *trans* et *cis* décalines à 60°; F. D. GREENE et N. N. LOWRY, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 882.

(15) D. J. COLLINS, *Aust. J. Chem.*, 16, 1963, p. 658.

(16) C. R. NARAYANAN et M. R. SARMA, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1553; J. M. COXON, M. P. HARTSHORN et G. A. LANE, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 841.

(17) L. M. JACKMAN et S. STERNHELL, *Applications of N. M. R. spectroscopy in organic chemistry*, Pergamon Press, 1969, p. 94.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire de Synthèse de Produits naturels
de l'E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par l'aluminium du phényl-5 pentadiène-2.4 oate d'éthyle.* Note (*) de M. **Yves Leraux**, présentée par M. Henri Normant.

Dans le cadre d'une étude générale du comportement lors de la réduction par les métaux du système diène conjugué avec un carbonyle $>C{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}$, nous avons envisagé la réduction par l'aluminium amalgamé du phényl-5 pentadiène-2.4 oate d'éthyle,

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOC_2H_5. \quad \text{(I)}$$

La réduction dans les mêmes conditions de l'heptadiène-3.5 one-2 [(1),(2)], de la phényl-6 hexadiène-3.5 one-2 (2), et des deux esters de l'acide sorbique (3) conduisait à des composés de duplication. Le comportement du phényl-5 pentadiène-2.4 oate d'éthyle suit le même schéma réactionnel donnant naissance à deux types de radicaux A et B.

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOC_2H_5 \begin{cases} \xrightarrow[e]{H^+} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}COOC_2H_5 & \text{(A)} \\ \xrightarrow[e]{H^+} C_6H_5{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5 & \text{(B)} \end{cases}$$

Si le troisième radical possible

$$C_6H_5{-}CH{-}\dot{C}H_2{-}CH{=}CH{-}COOC_2H_5 \quad \text{(C)}$$

se forme, il ne conduit à aucun des composés de duplication correspondants. Ce radical adsorbé sur la surface du métal subit au moment de la soudure avec une deuxième molécule une isomérisation en radical B. Contrairement à ce qui a été observé pour les sorbates d'éthyle et de méthyle (3), nous n'avons pas isolé de composé de duplication venant d'une soudure mixte (A) + (B).

Les seuls composés isolés sont les diesters (II) et (III) :

(A) + (A)

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}CH{=}CH\diagdown \quad \diagup CH_2{-}COOC_2H_5 \\ CH \\ | \\ CH \\ C_6H_5{-}CH{=}CH\diagup \quad \diagdown CH_2{-}COOC_2H_5 \\ \text{(II)} \end{array}$$

(B) + (B)

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5{-}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \text{(III)} \end{array}$$

Aucun produit de réduction simple (ester monoéthylénique ou ester saturé) ne s'étant formé, le dosage des deux diesters effectué par chromatographie en phase gazeuse conduit dans le produit brut de réduction à 65 % de (III) et 35 % de (II). Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans la réduction de la phényl-6 hexadièen-3.5 one-2 qui conduit à un composé de duplication unique issu d'un radical du type (B) [2].

Le phényl-5 pentadiène-2.4 oate d'éthyle (I) préparé par estérification directe du phényl-5 pentadiène-2.4 oïque ou par action de l'aldéhyde benzoïque sur le bromocrotonate d'éthyle [4] présente les constantes spectroscopiques suivantes qui ont été utilisées par comparaison pour l'identification des diesters :

Ultraviolet : $\lambda_{max}^{EtOH} = 309$ nm; $\varepsilon = 56\,000$;

Infrarouge : ν >C=O, bande large 1 720 cm^{-1}; ν >C=C<, 1 635 cm^{-1};

RMN : $\delta = 355$ Hz; doublet J = 16 Hz; proton H_α;

$$C_6H_5-\underset{\delta}{CH}=\underset{\gamma}{CH}-\underset{\beta}{CH}=\underset{\alpha}{CH}-COOC_2H_5$$

$\delta = 405$ Hz; multiplet; protons H_γ et H_δ;

$\delta = 450$ Hz; multiplet; proton H_β;

$\delta = 445$ Hz; multiplet; protons aromatiques.

Les deux diesters sont purifiés par chromatographie en phase gazeuse et conduisent aux analyses suivantes :

(II) Infrarouge : ν >C=O, 1 740 cm^{-1} (F); ν >C=C<, 1 630 cm^{-1} et 1 610 cm^{-1} (f); ν H>C=C<H, 965 cm^{-1};

RMN : $\delta = 150$ Hz; multiplet : motif $-CH-CH_2-$;

$\delta = 380$ Hz; multiplet : motif $-CH=CH-$;

$\delta = 430$ Hz; multiplet : protons des C_6H_5;

$\delta = 72$ Hz; triplet = 240 Hz; quadruplet : groupes éthyle.

(III) Infrarouge : ν >C=O, 1 735 cm^{-1} (F); ν >C=C, 1 630 cm^{-1} et — 1 610 cm^{-1} (f); ν H>C=C<H, 970 cm^{-1};

RMN : $\delta = 180$ Hz; doublet : CH_2 en α du COOEt;

$\delta = 205$ Hz; doublet : CH en α du C_6H_5;

$\delta = 245$ Hz; multiplet : protons $-CH=CH-$;

$\delta = 430$ Hz; singulet : protons des C_6H_5;

$\delta = 72$ Hz; triplet et $\delta = 240$ Hz; quadruplet : groupes éthyle.

L'orientation de la réduction dans le cas de cet ester est conforme à celle déjà observée pour les diénones et certains esters [(1), (2), (3)]. Elle semble plus sélective dans le cas présent conduisant seulement aux diesters symétriques.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) Y. Leraux et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 790.
(2) Y. Leraux, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1970 (à paraître aux *Annales de Chimie*).
(3) Y. Leraux et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2073.
(4) J. English, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2123.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants sur l'équilibre céto-énolique de quelques β-dicétones aromatiques en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Michel Bergon** et **Jean-Pierre Calmon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs sont amenés à discuter des données spectrales ultraviolettes de onze benzoylacétones monosubstituées en position méta ou para par des groupes donneurs ou attracteurs d'électrons (Me, *i* Pr, *t* Bu, MeO, F, Cl, Br, NO_2). La détermination des taux d'énol de ces composés en solution aqueuse diluée conduit à une relation linéaire d'enthalpie libre entre les constantes d'équilibre d'énolisation et les paramètres σ de Hammett.

Le travail qui fait l'objet de cette Note s'inscrit dans le cadre d'une étude de l'influence de l'environnement moléculaire sur l'équilibre tautomère céto-énolique en solution aqueuse des β-dicétones [(1), (2)]. Cette contribution porte sur une série de onze benzoylacétones monosubstituées en position para et méta par divers groupes X donneurs ou attracteurs d'électrons : Me, *i* Pr, *t* Bu, MeO, F, Cl, Br, NO_2.

Détermination expérimentale des taux d'énol. — La spectrophotométrie d'absorption ultraviolette nous a paru être la technique la plus adaptée au dosage de l'énol à dilution importante (M/15 000).

La position et l'intensité des bandes d'absorption des benzoylacétones étudiées dans l'acide chlorhydrique dilué et l'hexane sont rassemblées dans le tableau.

En vu de déterminer le taux d'énol $y = [EH]/[EH] + [CH]$, il est nécessaire au préalable d'attribuer chaque bande à l'une des formes en équilibre dans le mélange. En admettant que l'on puisse négliger l'énol du type

$$C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2,$$

cinq espèces sont à envisager : la forme dicétonique CH, les formes *cis* et *trans* des énols E_1H et E_2H.

$$XC_6H_4—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 \quad (CH)$$

$$\rightleftarrows$$

$$XC_6H_4—\underset{\underset{O—H\cdots}{|}}{C}=CH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 \qquad XC_6H_4—\underset{\underset{O\cdots H—}{\|}}{C}—CH=\underset{\underset{O}{|}}{C}—CH_3$$

(E_1 H) : *cis*-énol (E$_2$ H) : *cis*-énol

TABLEAU

X	HCl 0,1 N λ_{nm}	HCl 0,1 N ε	Hexane λ_{nm}	Hexane ε	y	K_e	σ
H	250 310	10 800 5 460	246 305	6 000 15 900	0,34	0,51	0,00
p-Me	262 316	13 410 5 400	255 307	6 900 18 000	0,30	0,43	—0,17
p-*i* Pr	263 317	13 200 5 550	255,5 307	7 050 18 600	0,30	0,43	—0,151
p-*t* Bu	263 317	13 200 5 580	255,5 307	7 200 19 000	0,295	0,42	—0,197
p-MeO	222 287	9 450 14 550	223 310,5	10 500 24 900	0,255	0,34	—0,268
p-F	252,5 311	10 800 5 250	248,5 303,5	6 000 16 150	0,325	0,48	0,062
p-Cl	260 315	13 200 6 700	255,5 307,5	8 550 18 900	0,355	0,55	0,227
p-Br	264 315,5	14 600 7 920	260 308,5	9 000 19 200	0,41	0,69	0,232
p-NO_2	263,5 325	11 650 10 100	248,5 320	10 800 15 600	0,645	1,81	0,778
m-MeO	218,5 312	16 500 7 170	221,5 305	15 600 15 600	0,46	0,85	0,115
m-NO_2	233 303,5	17 400 8 700	224 307	16 500 14 400	0,59	1,43	0,710

Grâce à la liaison hydrogène et à la résonance éventuelle du chélate les structures *cis* des deux énols E_1H et E_2H sont stabilisées et il est raisonnable de penser que les formes *trans* n'existent qu'en très faibles quantités. Par ailleurs, il est vraisemblable que l'énol E_1H *cis* prédomine, la conjugaison entre le phényle et le chélate étant sans doute supérieure à celle de l'énol E_2H *cis* pour lequel elle est croisée [(3), (4).

Comme il n'a pas été possible d'isoler chacune de ces formes en équilibre, leurs caractéristiques spectrales doivent être déterminées de manière indirecte. Les systèmes conjugués des structures tautomères CH, E_1H et E_2H sont respectivement les groupes benzoyle ($C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$), cinnamoyle $\left(C_6H_5-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\right)$ et le modèle phénylvinylcétone $\left(C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{|}{C}=C\langle\right)$.
A partir de leurs caractéristiques spectrales (5) nous avons interprété

les spectres obtenus pour notre série de benzoylacétones de la manière suivante :

— la bande de plus grande longueur d'onde (305-325 nm) due au chromophore cinnamoyle est attribuable à l'énol, la contribution de la forme dicétonique à l'absorption dans ce domaine de longueur d'onde étant très faible (moins de 1 %);

— par contre, la bande à 250 nm est la somme des absorptions individuelles des deux tautomères.

Le taux d'énol peut être déterminé par le rapport du coefficient d'extinction moléculaire du mélange céto-énolique, à une longueur d'onde où seul l'énol absorbe, à celui de l'énol pur. Nous avons choisi la longueur d'onde du maximum de la bande se situant dans la région 305-325 nm.

Le coefficient d'extinction moléculaire de l'énol pur dans l'eau ne peut pas être atteint expérimentalement, cette forme ne pouvant pas être isolée. Sa valeur a donc été considérée comme indépendante du milieu et déterminée dans un solvant où l'énolisation est supposée être à 100 %. Le choix du solvant, l'hexane, non polaire, a été guidé par un certain nombre de considérations [(1), (2), (7), (8)].

Résultats et discussion. — Dans le tableau sont rassemblés pour chaque benzoylacétones, à 25°C, les caractéristiques spectrales en fonction du solvant ainsi que le taux d'énol y et la constante d'équilibre d'énolisation $Ke = y/(1-y)$ dans l'eau à 1 % d'éthanol. Cette faible concentration en alcool est nécessaire pour une bonne solubilisation des dicétones; nous avons vérifié que les variations qui pouvaient en résulter sur le taux d'énol étaient négligeables. Pour le substituant paraméthoxy ces valeurs n'ont pas pu être déterminées, les deux bandes du spectre ultraviolet étant trop proches.

L'examen de ces résultats montre que la position de l'équilibre céto-énolique est influencée par la nature et la position du substituant, la forme cétonique étant favorisée par des groupements donneurs d'électrons par suite d'une augmentation de la densité électronique sur les atomes d'oxygène.

Plus quantitativement nous avons mis en évidence une relation linéaire d'enthalpie libre entre les paramètres σ de Hammett (9) des substituants et les constantes d'énolisation Ke :

$$\log \frac{K\,e}{K\,e_0} = 0{,}63\,\sigma.$$

La pente ρ de la droite $\log Ke/Ke_0 = f(\sigma)$ a été calculée par la méthode des moindres carrés sur calculatrice électronique « Olivetti programma 102 ». Le coefficient de corrélation est de 0,952 et l'écart type de 0,07.

Enfin cette relation nous a permis d'atteindre indirectement la valeur $y = 0{,}255$ du taux d'énol de la paraméthoxybenzoylacétone.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) J. P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2525.
(2) M. Bergon, *Thèse 3e cycle*, Toulouse, 1970.
(3) J. Le Saint, *Thèse 3e cycle*, Rennes, 1968.
(4) D. J. Sardella, D. H. Heinert et B. L. Shapiro, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2817.
(5) R. D. Campbell et N. H. Cromwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3456.
(6) R. D. Campbell et H. M. Gilow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2389 et 5426.
(7) P. Courtot, J. Le Saint et N. Platzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3281.
(8) G. S. Hammond, W. G. Borduin et G. A. Guter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4682.
(9) L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 96.

Laboratoire de
Synthèse et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
et Laboratoire de Chimie,
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre la température finale de réaction et la vitesse de chauffage en thermogravimétrie.* Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

1. Généralités. — De nombreux thermogrammes peuvent être représentés par une équation du type suivant :

$$1 - x^n = \frac{A}{u}\frac{E}{R}[J(z) - J(z_0)], \tag{1}$$

dans laquelle x désigne la fraction non décomposée de la matière à l'instant t où sa température absolue est T, n, une constante (valant 1/3 pour des cristaux de calcite), A, le coefficient de la loi d'Arrhénius, E, l'énergie d'activation apparente du processus étudié, u, la vitesse de chauffage du four de la thermobalance, R, la constante des gaz parfaits et J (z), la fonction définie par

$$J(z) = \int_z^\infty e^{-z} z^{-2}\, dz, \tag{2}$$

introduite en cinétique chimique en 1959 [1] et dont on possède la table [2]. La variable auxiliaire $z = E/RT$ prend la valeur $z_0 = E/RT_0$ pour la température absolue T_0, valeur limite à laquelle $x = 1$ lorsque débute la pyrolyse. Cette fonction J (z) peut être mise sous la forme suivante :

$$J(z) = e^{-z} z^{-2} S(z). \tag{3}$$

Tandis que les fonctions J (z) et $e^{-z} z^{-2}$ décroissent très vite quand z croît et que T décroît, la fonction S (z) croît très lentement avec z. Les tables respectives des deux fonctions $e^{-z} z^{-2}$ et S (z) ont été publiées en même temps que celle de J (z) [2].

A la fin d'un processus de pyrolyse, à la température absolue T_f, z prenant la valeur $z_f = E/RT_f$, $x = 0$ et l'équation (1) devient

$$1 = \frac{A}{u}\frac{E}{R}[J(z_f) - J(z_0)]. \tag{4}$$

En général, en vertu de la propriété de J (z) rappelée ci-dessus, J (z_0) est négligeable devant J (z_f) et l'équation (4) se simplifie; en remplaçant J (z_f) par son expression (3) dans laquelle $z_f = E/RT_f$, on obtient toutes transformations effectuées :

$$(5) \qquad 1 = \frac{A}{u}\frac{RT_f^2}{E} e^{-\frac{E}{RT_f}} S(z_f)$$

ou, en prenant les logarithmes décimaux des deux membres, il vient

$$(6) \qquad \log\frac{T_f^2}{u} = \frac{E}{RT_f}\log e - \log\frac{AR}{E} S(z_f),$$

T_f varie avec u mais les expériences comme celles de A. Richer ([3]), ont montré que T_f reste dans un intervalle relativement étroit 120 °K, par exemple, tandis que u varie très notablement, dans le rapport de 1 à 15. Il en résulte que S (z_f) est pratiquement constant de sorte que $\log(T_f^2/u)$ est une fonction linéaire de $1/T_f$.

2. Exemple d'application. — L'équation (6) est parfaitement vérifiée par le carbonate de calcium précipité décomposé dans un courant d'azote.

Tableau

Valeurs expérimentales				Valeurs calculées		
u (°K/h)	T_f	$\log\frac{T_f^2}{u}$	$10^4/T_f$	$\log\frac{T_f^2}{u}$	u (°K/h)	T_f
20,4	964	4,6585	10,3734	4,6576	20,44	963,9
40,0	991	4,3901	10,0908	4,3872	40,27	990,7
51,0	1001	4,2933	9,9900	4,2907	51,30	1000,8
100,0	1028	4,0239	9,7276	4,0396	96,46	1029,6
158,2	1051	3,8440	9,5147	3,8359	161,1	1050,2
317,0	1083	3,5682	9,2336	3,5669	317,9	1082,9

Le tableau résume les résultats d'une série de six essais effectués par A. Richer ([3]) et portant sur 250 mg de produit. Les essais de cette série ne diffèrent que par la vitesse de chauffage u variant de 20,4 à 317,0 °K/h. Le coefficient de corrélation linéaire entre log (T_f^2/u) et $1/T_f$ vaut 0,999 79 et est très voisin de l'unité. L'équation de régression linéaire de la première variable par rapport à la seconde est

$$(7) \qquad \log\frac{T_f^2}{u} = 9\,568,57\, T_f^{-1} - 5,268\,27.$$

Conformément à l'équation (6), E = 4,5757 × 9 568,57 = 43 780 cal. L'équation (7) permet de calculer log (T_f^2/u) pour les valeurs expérimentales

de T_f : ces valeurs figurent dans le tableau. On peut en déduire soit T_f à partir de u, soit u à partir de T_f : ces valeurs figurent dans les deux dernières colonnes du tableau. Bien que la quatrième mesure soit moins bonne, l'intervalle de confiance avec lequel T_f est ainsi déterminé, vaut 2,1 °K au seuil de probabilité 0,05.

3. Généralisation. — Les équations (5) et (6) subsistent même si la fonction $1 - x^n$ figurant dans le premier membre de l'équation (1) est remplacée par une autre F (x) à condition que l'ensemble du thermogramme soit bien représenté par la nouvelle équation

$$\text{(8)} \qquad F(x) = \frac{A}{u}\frac{E}{R}[J(z) - J(z_0)]$$

et que pour $x = 0$, F (0) soit égal à l'unité comme $1 - x^n$.

En vérité, cette dernière condition n'est pas indispensable pour que $\log (T_f^2/u)$ soit une fonction linéaire de $1/T_f$ comme l'équation (6) et avec le même coefficient angulaire. On le comprendra en considérant la fonction $\log x^{-1}$ utilisée dès 1936 ([4]). Cette fonction tend vers l'infini quand x tend vers zéro mais la thermobalance, de sensibilité limitée, ne peut faire la différence entre zéro et une valeur très faible, variable selon le modèle, par exemple $x = 10^{-5}$, correspondant à une certaine température jouant pratiquement le rôle de T_f. Quand $x = 10^{-5}$, $\log x^{-1} = 5$ et cette dernière valeur va remplacer l'unité dans le premier membre de l'équation (5) de sorte que seul le terme constant de l'équation (6) va se trouver modifié, augmenté ici de log 5. L'équation

$$\text{(9)} \qquad \log\frac{T_f^2}{u} = \frac{E}{RT_f}\log e + B$$

remplaçant l'équation (6) dans laquelle B désigne une nouvelle constante, a donc une portée très générale.

Cette équation est vérifiée par les thermogrammes obtenus dans la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté donnant directement le monohydrate et dans la déshydratation du monohydrate donnant le sel anhydre. Dans ces deux exemple, la fonction $\log x^{-1}$ a été utilisée comme fonction F (x).

L'équation (9) s'applique aussi à la décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium même quand la pyrolyse est effectuée dans un courant de dioxyde de carbone. Par contre, elle ne s'applique pas à la thermolyse du carbonate de calcium effectuée dans un courant de dioxyde de carbone: pour les six essais cités par A. Richer ([3]) le coefficient de corrélation linéaire entre $\log (T_f^2/u)$ et $1/T_f$ vaut seulement 0,974. Il est vrai que la pyrolyse isotherme de cubes de marbres dans le dioxyde de carbone suit une loi d'expression assez compliquée ([5]).

En 1964, A. W. Coats et J. P. Redfern ([6]), s'intéressant à l'évaluation des paramètres cinétiques des réactions par thermogravimétrie, ont proposé des équations différentes des nôtres par leurs notations et leur présentation mais conduisant à des conclusions voisines. Nous pensons néanmoins que l'emploi de la fonction J (z) que nous préconisons, faciliterait cette étude.

Il en est de même en Chimie organique, notamment dans l'étude de la dégradation thermique des hauts polymères par thermogravimétrie qui semble inaugurée par C. D. Doyle ([7]) et est utilisée maintenant par de nombreux auteurs, avec des préoccupations voisines des nôtres. Nous pensons que nos équations et la table de la fonction J (z) aussi commode qu'une table de logarithmes, pourraient rendre de très grands services.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

([1]) P. Vallet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 823.

([2]) P. Vallet, *Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température*, Gauthier-Villars, Paris, 1961 (Introduction traduite en anglais et espagnol).

([3]) A. Richer, *Publication IRSID*, série A, n° 187, 1960.

([4]) P. Vallet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 315; *Thèse*, Paris, 1936 et *Ann. Chim.*, 11e série, 7, 1937, p. 298.

([5]) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 815 et J.-P. Auffredic, *Thèse*, Rennes, 1968.

([6]) A. W. Coats et J. P. Redfern, *Nature*, 201 (4914), 1964, p. 68.

([7]) C. D. Doyle, *Tech. Methods Polym. Eval.*, 1, 1966, p. 113 et *Makromol. Chem.*, 80, 1964, p. 220.

5, *rue Monticelli*,
75-*Paris*, 14e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale des variations du coefficient de compressibilité adiabatique dans les mélanges binaires de liquides.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Herbeuval** et Mlle **Marie-Louise Gaulard**, transmise par M. Louis Néel.

Mesure de la célérité ultrasonore et du coefficient de compressibilité adiabatique dans différents mélanges binaires de liquides : cyclohexane-pentane, hexane, heptane, octane; tétrachlorure de carbone-tétrahydrofuranne, éther diéthylique; chloroforme-pyridine, triéthylamine. Exception faite pour quelques cas particuliers, célérité et compressibilité ne varient pas linéairement en fonction de la concentration volumique.

Introduction. — Certains auteurs [(1) à (4)] pensent que, lorsque des liquides présentent des associations moléculaires, les variations de structure intéressent à la fois les propriétés élastiques du milieu (célérité ultrasonore, compressibilité) et les propriétés électriques de ce même milieu (constante diélectrique, polarisation). C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'étudier les variations de densité, de célérité et de compressibilité sur différents mélanges binaires de liquides en faisant croître progressivement la masse volumique de l'un des constituants par rapport à l'autre. Sur les courbes, nous portons toujours en abscisse la fraction volumique :

$$x = \frac{V_1\,(\text{soluté})}{V_1\,(\text{soluté}) + V_2\,(\text{solvant})}.$$

Pour tous les mélanges, nous avons fait varier la fraction volumique de 0,1 à 1, allant de l'un des constituants pur à l'autre constituant pur.

Nous avons choisi pour cette étude les trois groupes de mélanges suivants :

1. Mélanges considérés comme idéaux dont les constituants sont non polaires et non autoassociés :

   cyclohexane-pentane,
   cyclohexane-hexane,
   cyclohexane-heptane,
   cyclohexane-octane.

2. Mélanges où il est habituellement admis qu'il n'existe pas d'associations moléculaires, l'un des constituants étant polaire et non-autoassocié;

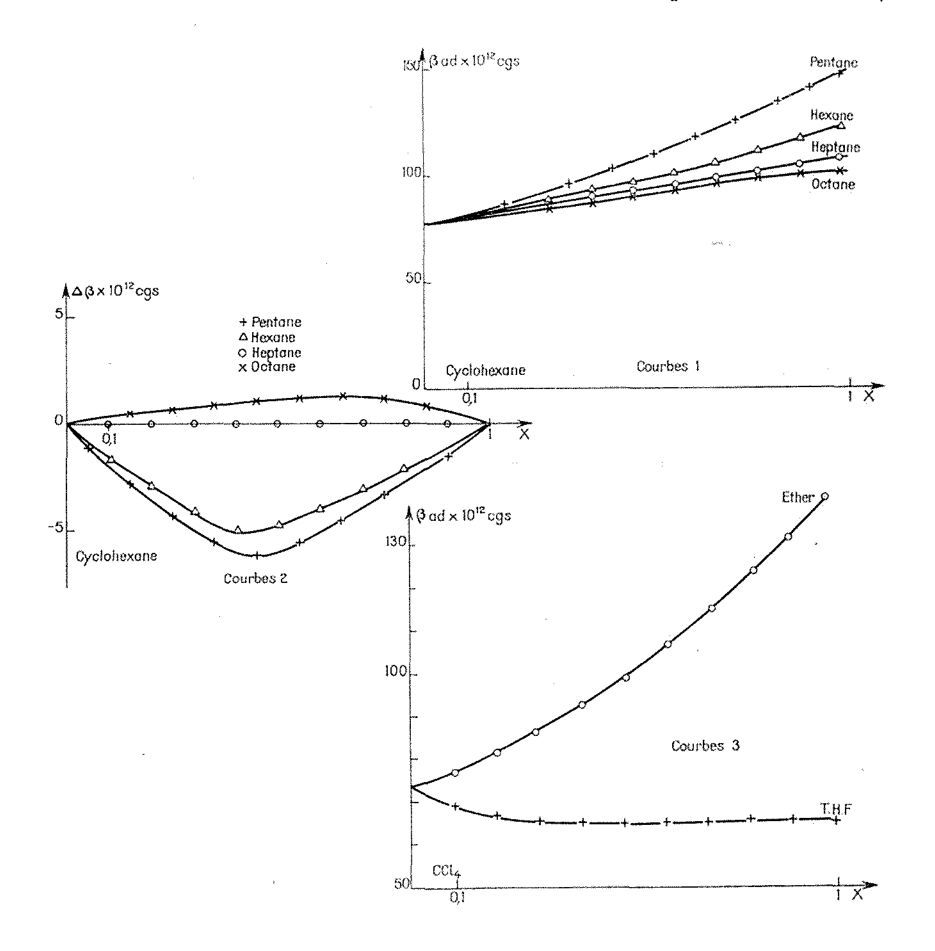
   tétrachlorure de carbone-tétrahydrofuranne,
   tétrachlorure de carbone-éther diéthylique.

3. Mélanges composés de deux constituants polaires formant entre eux des associations moléculaires :

   chloroforme-pyridine,
   chloroforme-triéthylamine.

Mesure des densités (ρ). — Pour chacun des mélanges, nous avons fait les mesures par la méthode classique du picnomètre.

MESURE DES CÉLÉRITÉS (c). — Les mesures ont été faites à la fréquence ultrasonore de 2 MHz, en envoyant des impulsions de courte durée et en mesurant les temps mis par l'impulsion pour traverser plusieurs fois l'éprouvette (entre 6 et 10 traversées suivant la transparence du milieu).



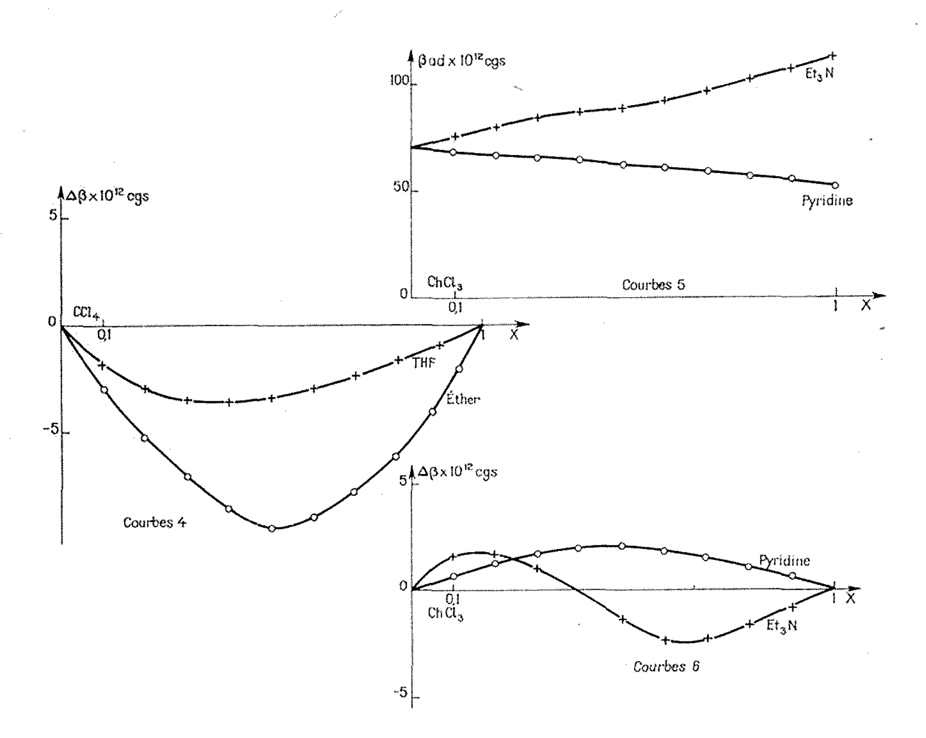
Les temps de traversée étaient mesurés avec une erreur relative de 5/1000 par la méthode des coïncidences retardées décrite dans un travail précédent ([5]). Les vitesses étaient ensuite déterminées par une mesure de référence dans l'eau distillée.

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITÉ ADIABATIQUE. — Le coefficient de compressibilité a été calculé par la relation classique

$$\beta_{\text{ad}} = \frac{1}{\rho\, c^2}.$$

Discussion des résultats. — Dans tous les cas étudiés ici, la densité des mélanges est fonction linéaire de la concentration volumique.

1. *Groupe de mélanges considérés comme idéaux.* — Pour ce groupe de mélanges, d'après L. Bergmann ([4]), la célérité devrait être fonction linéaire de la concentration volumique. Or, si ce fait est vérifié pour les trois premiers mélanges, il tombe en défaut pour le quatrième, cyclohexane-octane.



On n'observe pas de variation linéaire du coefficient de compressibilité avec la concentration volumique (courbes 1). Nous donnons, sur les courbes 2 l'écart à la linéarité $\Delta\beta$. Pour le mélange cyclohexane-heptane, la courbe s'écarte très peu de la linéarité. Nous devons nous rapprocher ici du cas du mélange heptane-pentane signalé par B. Jacobson ([6]) comme présentant des propriétés additives pour le coefficient de compressibilité. Nous nous demandons si cette linéarité n'est pas fortuite. Il serait intéressant de continuer dans cette perspective l'étude d'autres mélanges considérés comme idéaux.

2. *Groupe de mélanges où il est admis qu'il n'existe pas d'associations moléculaires, l'un des constituants étant polaire et non-autoassocié* (courbes 3 et 4) *et groupe de mélanges où apparaissent des associations moléculaires*

(courbes 5 et 6). — Pour ces deux groupes de mélanges, célérité et coefficient de compressibilité ne varient pas linéairement en fonction de la concentration volumique. On observe des écarts à la linéarité par défaut (courbes 3), par excès et même une courbe en S (courbes 5). Les écarts à la linéarité sont reportés sur les courbes 4 et 6.

CONCLUSION. — A partir des différentes mesures que nous avons effectuées, il nous semble que, dans les mélanges binaires de liquides, on ne puisse considérer célérité et coefficient de compressibilité comme des grandeurs additives simples, exception faite pour quelques cas particuliers. Une étude théorique de l'énergie interne d'un mélange de deux liquides non polaires est actuellement en cours avec la collaboration du Laboratoire de Chimie théorique de l'Université de Nancy I. Il semblerait qu'à partir des expressions de l'énergie de cohésion de London et de l'énergie de répulsion de Lennard-Jones, on puisse relier les changements de volume observés lors du mélange de deux liquides (7) avec la valeur du coefficient de compressibilité du mélange, ce qui devrait permettre de rendre compte des variations du coefficient de compressibilité en fonction de la concentration volumique.

(*) Séance du 2 juin 1971.

(1) T. A. LITOWITZ et C. M. DAVIS, *Physical Acoustics*, II, Part A, Academic Press, New-York and London, 1965.
(2) M. VANKATESHWARLU et C. SIVARAM SASTRY, *Curr. Science*, 24, 1967, p. 655.
(3) P. BOULE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 5.
(4) L. BERGMANN, *Der Ultraschall*, Hirzel, Stuttgart, 1954.
(5) J. P. HERBEUVAL et M. L. GAULARD, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 536.
(6) B. JACOBSON, *Archiv for Kemi*, 2, 1950, p. 177-210.
(7) P. BOULE, *Thèse*, Nancy, 1970.

Laboratoire d'Électronique et de Physique du Solide, Université de Nancy I, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le magnétisme des solutions sulfo-carbonées de soufre.* Note (*) de M. **Clément Courty**, transmise par M. Louis Néel.

Les mesures magnétiques font apparaître un paramagnétisme certain pour une faible partie du soufre dissous qui serait à l'état de molécule S_2.

La proportion de soufre diatomique est d'autant plus grande que la solution est moins concentrée. Des réactions de sulfurations à froid obtenues avec ces solutions viennent confirmer ces transformations.

Il est généralement admis que le soufre, en solution dans le sulfure de carbone, serait sous la forme S_8.

Cependant, les déterminations de cette atomicité ne sont guère précises puisqu'elles découlent des lois de Raoult.

Si l'on suppose que, comme dans la vapeur, le soufre en solution dans le sulfure de carbone puisse se présenter partiellement sous la forme biatomique, S_2, paramagnétique comme l'oxygène moléculaire, O_2, il doit être possible d'éclaircir le problème de l'atomicité du soufre en solution.

Les mesures magnétiques portant sur de semblables solutions sont très difficiles à faire en raison de l'extrême volatilité du solvant. Il faut obligatoirement travailler en tube scellé ou en ampoule à fermeture émeri (si le rodage est étanche ce qui est difficilement accessible). Les balances de précision actuelles permettent aisément de le vérifier. Pourvu que le poids demeure constant pendant une dizaine de minutes on peut faire une mesure significative.

Je n'ai pu considérer comme valables, en travaillant sur une vingtaine de solutions et avec la même ampoule, que cinq d'entre elles, convenablement échelonnées en concentration, dont le poids est demeuré constant durant une vingtaine de minutes et pour lesquelles les mesures magnétiques, faites dans cet intervalle de temps ont été valables. La perte de poids, après 20 mn, et pour une prise d'essai de l'ordre du gramme, atteignait à peine le dixième de milligramme (balance sensible au centième de milligramme dans une salle de balances thermostatée et à l'obscurité).

Le soufre en poudre que j'ai utilisé était très pur et accusait un diamagnétisme $10^6 \chi = -0{,}4860$. Le sulfure de carbone était également très pur, sans résidu à l'évaporation à froid, mais avait un diamagnétisme un peu fort $10^6 \chi = -0{,}6267$ bien que Henrischen [1] ait trouvé $-0{,}62.10^{-6}$ et Meslin $-0{,}59.10^{-6}$ [1].

Une première constatation s'est imposée : sans correction du magnétisme de l'air, quelle que soit la concentration, le diamagnétisme était toujours à peu près le même bien que l'écart entre les magnétismes du solvant et du soluté diffère de 29 % environ.

La correction du magnétisme de l'air s'imposant, il fallait bien connaître les densités des solutions. Heureusement, elles sont connues depuis longtemps de 0 à 20 % en soufre [Macagno ([2]), Pfeiffer ([3])] pour la température de 15°C.

Voici les résultats obtenus avec les cinq solutions citées ci-dessus.

S % désigne la teneur en poids de 100 g de solution en soufre; χ est le diamagnétisme des solutions; χ_s celui du soufre dissous.

S %.........	2,7	7,87	12,9	20	36	30
$10^6 \chi$.........	—0,588	—0,576	—0,572	—0,572	—0,562	-
$10^6 \chi_s$.........	+0,811	+0,0107	—0,203	—0,356	—0,449	—0,441

Cependant, à + 20°C, la solution à 36 % de soufre a laissé déposer des cristaux et le pour-cent de soufre dissous réellement n'a atteint que 30 %. Il ne restait, au moment de la mesure, que 6 % de soufre non dissous de sorte que, en corrigeant, et pour la solution saturée à 30 %, le diamagnétisme du soufre dissous atteignait $-0{,}441.10^{-6}$ contre $-0{,}486.10^{-6}$ pour le solide, soit une valeur inférieure de plus de 9 %.

Ces résultats qui montrent une diminution du diamagnétisme atteignant finalement le paramagnétisme pour le soluté, au fur et à mesure que la concentration diminue, sont à rapprocher de ceux que nous avions obtenus avec Mlle Paulette Berthier et M. Jean Gauthier il y a une vingtaine d'années ([4]) pour le cation Cu^{2+} des sels cuivriques d'acides forts : le paramagnétisme augmentait considérablement aux très faibles concentrations.

Bien entendu le phénomène est tout différent et semble, ici, plus facile à interpréter. Il suffit de rappeler que M. Louis Néel avait, en 1932 ([5]), déterminé le paramagnétisme de la molécule S_2 qui, à + 617°C, vaudrait $+12{,}6.10^{-6}$ par gramme, soit, si la loi de Curie s'applique, $+37{,}36.10^{-6}$ à + 20°C. Cela suppose que les molécules S_6 et S_8 existant aussi dans la vapeur ont pratiquement le même diamagnétisme.

Avec les mêmes nombres on peut calculer le pour-cent de S_2 dans le soufre dissous dans S_2C. On trouve alors :

S %.....	2,7	7,87	12,9	20	30
S_2 %....	3,428	1,310	0,748	0,344	0,118

de sorte que, entre 12 et 30 % de soufre, les lois de Raoult ne permettent pas d'affirmer que tout le soufre est dans la forme S_8 comme on le dit couramment; au-dessous de 12 % c'est encore plus marqué.

Cette interprétation montrerait donc que le soufre dissous dans le sulfre de carbone serait assez comparable à sa vapeur. Comme cette dernière attaque les métaux il était facile de vérifier si les solutions sulfocarbonées donnaient la même attaque.

Un globule de mercure, à froid, perd aussitôt son brillant et ne tarde pas à se convertir en une poudre noire.

Du cuivre très pur, pulvérulent, se sulfure instantanément en sifflant dès qu'il tombe dans la solution, sifflement analogue à celui d'une goutte d'eau tombant dans l'acide sulfurique.

Bien entendu, avec le sulfure de carbone pur, rien de tel ne se produit.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, V, 1932, p. 215.
(2) Macagno, *Chem. News.*, 43, 1882, p. 192.
(3) Pfeiffer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 15, 1897, p. 194.
(4) Mlle P. Berthier, J. Gauthier et C. Courty, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 473; 234, 1952, p. 604; 235, 1952, p. 2525; 239, 1954, p. 241.
(5) L. Néel, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2035.

Laboratoire de la Chaire de Chimie physique,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en microscopie électronique et en contraste de diffraction des fractions insolubles contenues dans certains brais de houille.* Note (*) de M[mes] **Agnès Oberlin**, **Geneviève Terrière** et **Gilberte Moutaud**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Deux échantillons de brais de houille ont été traités par le benzène et l'éther de pétrole et la fraction insoluble a été étudiée en microscopie électronique par contraste de diffraction. Elle contient des particules de carbone ayant la texture d'un noir. Par traitement thermique, une graphitation partielle se produit, également comme dans les noirs.

Lorsqu'une matière organique est pyrolysée en phase condensée, elle s'enrichit progressivement en carbone au fur et à mesure que la température de traitement croît. La fin de la carbonisation (coke) se place vers 1 000°C. Lorsqu'un tel coke est soumis à un traitement thermique ultérieur qui le porte progressivement à 3 000°C, il peut ou non se transformer en graphite, selon la nature de la matière organique de départ. Si on pyrolyse des brais de houille (résidu de distillation des goudrons) ou des brais de pétrole (sous-produits du craquage) on obtient généralement des cokes graphitables (carbones tendres). Si on pyrolyse une matière organique provenant directement de la matière vivante (polyosides, protéines, lipides, etc.) on obtient des cokes durs (carbones non graphitables). En règle générale, on sait que lorsqu'on passe par une phase liquide on produit un carbone graphitable [(1) à (4)]. C'est le cas pour les brais qui sont liquides dans tout un domaine de température et se resolidifient au voisinage de 500°C. A la resolidification on obtient un matériau contenant environ 80 % de carbone (semi-coke) qui, par chauffage, produira un carbone tendre. Au contraire, une carbonisation qui s'opère en phase solide conduit toujours à des carbones non graphitables. On peut aussi dire que si la matière de départ est riche en hydrogène ou pauvre en oxygène, on aura un produit graphitable. Inversement, la richesse en oxygène ou la pauvreté en hydrogène conduira à un carbone dur.

G. Moutaud a étudié en détail deux brais (brai de Vendin et brai de Jouy) qui ont été définis par leur analyse élémentaire, leur point de ramollissement (point Kraemer-Sarnow) et leur poids spécifique. Les brais ont été fractionnés en utilisant le benzène et l'éther de pétrole. La fraction α est insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole, la fraction β est soluble dans le benzène et reprécipitée par l'éther de pétrole, la fraction γ est soluble dans les deux solvants. La fraction α dont le taux est donné dans le tableau (1re colonne) est noire, pulvérulente, ne s'agglomère pas par chauffage et ne présente donc pas de point de ramollissement. Cette fraction traitée à 2 800°C est très peu graphitable. La fraction β (tableau, 2e colonne) présente un point de ramollissement plus élevé que celui du

brai de départ; il est ici à 200°C. Par chauffage prolongé à cette température la fraction β d'abord brune noircit, puis redonne une certaine quantité de fraction α. Enfin la fraction γ (tableau, colonne 3) se ramollit à 27°C et se volatilise par chauffage à 250°C. Si on chauffe le brai de départ à l'air à 200°C pendant 190 h, on augmente considérablement la quantité totale de fraction α (tableau, dernière colonne). Dans le présent travail, nous avons étudié en microscopie et diffraction électroniques et par diffraction des rayons X les deux fractions α extraites des brais, puis nous les avons chauffées à 2 000 et à 2 700°C.

TABLEAU

	α %	β %	γ %	α % (chauffage long)
Brai de Vendin............	17-18	20-22	60-62	36
Brai de Jouy..............	19-20	20	58-60	–

1. FRACTIONS α NON CHAUFFÉES. — On n'observe aucun diagramme de microdiffraction électronique distinct de celui de la membrane support et la microscope électronique conventionnelle apporte peu de renseignements sur la morphologie de ces échantillons. Nous avons alors employé la microscopie en contraste de diffraction (images en fond noir utilisant un faisceau diffracté donné), de façon un peu particulière : nous avons effectué des séries d'images en fond noir en isolant successivement par le diaphragme objectif, tous les faisceaux diffusés ou diffractés depuis la tache centrale ($\theta \simeq 0, d_{hkl} \simeq \infty$) jusqu'à la partie la plus externe du diagramme ($\theta = 1°,5$, $d_{hkl} = 1$ Å). Les particules sans forme définie observées en fond clair, sont composées de deux phases distinctes. La première est presque complètement désorganisée et contribue de façon diffuse pour toutes les positions du diaphragme; elle a l'aspect d'un verre. Elle englobe la seconde phase constituée par des particules de forme sphériques de diamètre voisin de 5 000 Å. Certaines régions de ces sphères s'illuminent très vivement à chaque fois que le diaphragme est traversé par l'une des réflexions (00.2) (00.4) ou l'une des bandes (10) et (11) d'un carbone turbostratique. Pour toutes les autres positions les sphères restent sombres. En considérant la forme et l'emplacement des régions lumineuses pour les différents faisceaux diffractés, on peut remonter à la texture de la particule sphérique. Celle-ci est composée de petits domaines turbostratiques (dimensions inférieures à 100 Å), arrangés en couches concentriques de façon à ce que les couches carbonées aromatiques soient orientées tangentiellement à la surface de la sphère. Cette texture particulière est celle d'un noir [(5), (6), (7)]. Les deux fractions α provenant des deux brais donnent des résultats identiques, en particulier elles semblent contenir des quantités approximativement égales de sphérules de type noir, ce qui concorde avec les résultats du tableau (1re colonne). La présence de ces particules

de type noir ne peut pas être attribuée à une impureté formée, par exemple, en phase vapeur lors de la distillation. En effet, nous avons vu (tableau, dernière colonne), qu'un chauffage prolongé du brai à 200°C double la quantité de phase α.

2. Fractions α chauffées. — Nous avons traité une partie de chaque échantillon à 2 000°C pendant 1 h sous atmosphère inerte, puis une autre partie à 2 700°C dans les mêmes conditions. Les mesures de $d_{00,2}$ effectuées aux rayons X montrent un certain progrès dans la graphitation ($d_{00,2}$ passe de 3,43 Å pour 2 000°C à 3,40 Å pour 2 700°C). L'examen des échantillons en microscopie et diffraction électroniques montre qu'il n'existe plus qu'une seule phase, entièrement composée de sphérules de type noir polygonisées. L'analogie avec les noirs de carbone se maintient, car on sait que ceux-ci sont d'autant plus graphitables que le diamètre de la sphère initiale est plus grand [(5), (6), (7)].

3. Comparaison avec les carbones durs. — Nous avons comparé ces phases peu graphitables produites dans les brais avec plusieurs carbones non graphitables que nous avons déjà étudiés [(8), (9)]. Ceux-ci, quelle que soit la température de traitement, sont toujours formés de domaines turbostratiques de taille comparable à ceux des sphérules contenues dans les fractions α non chauffées. Par contre, ils sont toujours disposés en désordre mutuel total au sein des particules. On voit donc qu'il n'y a aucune parenté entre ces deux produits, ce qui signifie que leur commune inaptitude à se transformer en graphite bien cristallisé provient de deux causes très différentes. Dans le premier cas, la particule sphérique originelle est simplement trop petite pour fournir des cristallites tripériodiques de grande taille après polygonisation. Dans l'autre cas, les domaines turbostratiques sont figés dans un désordre trop grand pour pouvoir croître par coalescence.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) M. Inatowicz, P. Chiche, J. Deduit, S. Pregermain et R. Tournant, *Carbon*, 4, 1966, p. 41-50.

(2) G. Moutaud, *Thèse*, Paris, n° 689, 1961.

(3) G. Moutaud, J. Millet et J. Parisot, *Proceed. 5th Conf. Carbon*, Pergamon, 1962, p. 509-515.

(4) J. D. Brooks et G. H. Taylor, *Carbon*, 3, 1965, p. 185-193.

(5) H. Akamatu et K. Kuroda, *Proceed. 4th Conf. Carbon*, 1960, p. 355-369.

(6) J. B. Donnet et J. C. Bouland, *Colloque national Physicochimie du noir de carbone*, C. N. R. S., 1963, p. 43-50.

(7) R. D. Heidenreich, W. M. Hess et L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.*, 1968, p. 1-19.

(8) A. Oberlin et F. Rousseaux, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 218-226.

(9) A. Oberlin et F. Rousseaux, *J. Appl. Cryst.*, 3, 1970, p. 105-110.

C. N. R. S.,
Laboratoires Marcel Mathieu,
Université d'Orléans,
45-Orléans-La-Source,
Loiret.

ÉLECTROCHIMIE. — *Relaxation de transport de charges dans les solutions électrolytiques. Permittivité complexe de solutions de perchlorate de lithium dans des mélanges tétrahydrofuranne-benzène entre* 0,137 *et* 34,7 GHz. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Badiali, Hubert Cachet, Pierre Canard, Alain Cyrot** et **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les variations avec la fréquence de la permittivité complexe font apparaître une relaxation d'origine ionique. Celle-ci possède une importante distribution du temps de relaxation, en accord avec un modèle stochastique de transport de charges présenté antérieurement.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions donné des résultats expérimentaux concernant la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ de solutions de perchlorate de lithium dans le tétrahydrofuranne (THF).

Les résultats présentés ici ont été obtenus à 25°C avec les mêmes méthodes de mesure que précédemment ([1]). Ils concernent des solutions de perchlorate de lithium à la concentration de 0,8 M, dans des mélanges THF-benzène. Les solutions se différencient par le nombre γ de moles de THF par mole de sel. Dans le tableau I figurent les valeurs expérimentales pour $\gamma \sim 3$ et $\gamma \sim 4$, ainsi que pour le solvant correspondant à la deuxième solution. $\Delta\varepsilon'$ et $\Delta\varepsilon''$ sont des estimations *a priori* des erreurs de mesure.

Tous ces résultats ont été analysés par une méthode itérative de moindres carrés ([2]). Ceux qui concernent les solutions peuvent être décrits par la relation suivante [([1]), ([2]), ([3])], où ω est la pulsation et ε_0 une constante dépendant des unités :

$$(1)\qquad \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty)(1 + j\,\omega\tau_{\rm HF})^{-1} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 + j\,\omega\tau_{\rm BF})^{-\beta} + \sigma\,(j\,\omega\varepsilon_0)^{-1}.$$

Le dernier terme représente la contribution d'une conductivité σ indépendante de la fréquence. En choisissant $\tau_{\rm BF} > \tau_{\rm HF}$, on peut parler d'une relaxation « haute fréquence » (HF) et d'une relaxation « basse fréquence » (BF). Cette dernière a la forme analytique de Cole-Davidson ([4]), avec $0 < \beta < 1$. Pour le solvant binaire présenté dans le tableau I, les résultats expérimentaux peuvent s'analyser selon la forme analytique de Debye, obtenue formellement en posant dans (1), $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ et $\sigma = 0$. On trouve $\varepsilon_2 = 3{,}38 \pm 0{,}01$, $\varepsilon_\infty = 2{,}38 \pm 0{,}08$ et $\tau_{\rm HF} = (3{,}0 \pm 0{,}4) \times 10^{-12}$ s. Les résultats concernant les solutions ont été analysés en égalant ε_∞ à 2,274 (permittivité du benzène) ou à 2,38 (valeur correspondant au solvant contenant le plus de THF). Le calcul des autres paramètres conduit aux résultats rassemblés dans le tableau II, où figurent aussi les intervalles

de confiance au seuil de 10 % ([3]). Nous avons également porté dans ce tableau les résultats obtenus en supposant la disparition totale de la relaxation HF [$\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty$ dans (1)].

TABLEAU I

	f (GHz)	$\varepsilon' \pm \Delta\varepsilon'$	$\varepsilon' \pm \Delta\varepsilon''$
	0,137 42	6,603 ± 0,018	2,241 ± 0,026
	0,260 04	6,057 ± 0,018	1,975 ± 0,023
	0,375 00	5,578 ± 0,026	1,928 ± 0,023
	0,383 75	5,604 ± 0,015	1,941 ± 0,011
$\gamma = 3$............	0,625 00	4,937 ± 0,023	1,765 ± 0,018
	1,060 6	4,325 ± 0,015	1,537 ± 0,018
	1,666 7	3,902 ± 0,012	1,308 ± 0,008
	2,825	3,531 ± 0,018	1,024 ± 0,010
	9,342	3,045 ± 0,034	0,585 ± 0,029
	34,72	2,824 ± 0,021	0,379 ± 0,007
	0,137 42	9,594 ± 0,035	7,364 ± 0,051
	0,260 04	8,796 ± 0,029	5,365 ± 0,035
	0,375 00	7,912 ± 0,042	4,675 ± 0,060
	0,383 75	7,946 ± 0,025	4,711 ± 0,025
$\gamma = 4$............	0,625 00	6,701 ± 0,034	3,968 ± 0,047
	1,060 6	5,570 ± 0,026	3,192 ± 0,036
	1,666 7	4,807 ± 0,022	2,546 ± 0,032
	2,825	4,199 ± 0,026	1,882 ± 0,020
	9,342	3,399 ± 0,033	0,975 ± 0,020
	34,72	3,044 ± 0,024	0,597 ± 0,011
	0,137 42	3,386 ± 0,007	0 ± 0,009
	0,383 75	3,377 ± 0,008	0,006 ± 0,005
	0,625 00	3,369 ± 0,020	0,018 ± 0,005
Solvant binaire.....	1,060 6	3,385 ± 0,012	0,015 ± 0,007
	2,825	3,352 ± 0,021	0,050 ± 0,011
	9,342	3,297 ± 0,032	0,162 ± 0,008
	34,72	3,075 ± 0,026	0,455 ± 0,010

Quelle que soit l'analyse effectuée, la valeur trouvée pour σ reste identique à celle que nous avons mesurée aux fréquences acoustiques. Compte tenu de la gamme de fréquences explorées, il est difficile de se prononcer sur l'existence même d'une relaxation HF. Si on l'admet, on constate que τ_{HF} est largement conditionnée par ε_∞. L'amplitude $\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty$ ayant tendance à croître avec la teneur en THF, il semble possible d'attribuer cette relaxation aux molécules de solvant. Toutefois, cette amplitude, qui ne dépasse pas 0,4, est très faible devant celle de la relaxation BF. Il en résulte que les paramètres de cette dernière, attribuable à un processus ionique, dépendent peu de l'analyse effectuée comme on le constate sur le tableau II. Les valeurs trouvées pour β indiquent très nettement l'existence d'une distribution du temps de relaxation, en accord avec le modèle que nous avons proposé pour le transport de charges ([3]). Par ailleurs, on observe

TABLEAU II

γ	ε_∞	ε_1	ε_2	$10^{12}\,\tau_{BF}\,(s)$	β	$10^{12}\,\tau_{HF}\,(s)$	$10^6\,\sigma\,(\Omega^{-1}\,cm^{-1})$
3.....	2,38	6,83	2,52	510	0,51	3,3	99,7
		±0,09	±0,11	±50	±0,04	±1,6	±7,8
	2,274	6,85	2,49	520	0,50	1,5	98,9
		±0,08	±0,11	±50	±0,03	±0,4	±7,4
	ε_2	6,91	2,32	585	0,45	–	95,5
		±0,10	±0,04	±45	±0,01		±8,6
4.....	2,38	10,05	2,72	460	0,57	2,28	440
		±0,12	±0,06	±30	±0,02	±0,16	±11
	2,274	10,06	2,71	460	0,57	1,65	440
		±0,11	±0,06	±30	±0,02	±0,13	±11
	ε_2	10,3	2,40	580	0,49	–	426
		±0,3	±0,05	±80	±0,02		±28

une augmentation simultanée de la conductivité et de l'amplitude de la relaxation ionique avec la concentration en THF. Ce dernier point justifie une étude plus systématique, actuellement en cours.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) J. P. Badiali, H. Cachet et J. C. Lestrade, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 705.
(2) J. P. Badiali, H. Cachet et J. C. Lestrade, *Electrochimica Acta*, 16, 1971, p. 731.
(3) J. P. Badiali, H. Cachet et J. C. Lestrade, *Ber. der Bunseng. Physik. Chem.*, 75, 1971, p. 297.
(4) D. W. Davidson et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.

Physique des Liquides
et Électrochimie,
Groupe de Recherche du C. N. R. S.
associé à l'Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

ÉLECTROCHIMIE. — *Application du modèle de couche double sans adsorption spécifique à l'interface d'une électrode d'or au contact de solutions de fluorure de sodium à différentes concentrations.* Note (*) de

M. **Jean Clavilier** et Mme **Nguyen Van Huong**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre dans cette Note qu'à la condition d'appliquer aux densités de charge superficielle un coefficient correctif assimilable au coefficient de rugosité de la surface de l'électrode, l'interface constitué par une électrode d'or au contact de solutions de fluorure de sodium de différentes concentrations peut être décrit par les relations propres au modèle de couche double sans adsorption spécifique. La capacité différentielle de la couche interne est donnée en fonction de la densité de charge à toutes les concentrations étudiées.

On a montré précédemment [1] qu'au potentiel de charge nulle, le modèle de couche double sans adsorption spécifique [2] pouvait s'appliquer à l'interface d'une électrode d'or au contact de solutions de fluorure de sodium de différentes concentrations à la condition d'introduire un coefficient correctif assimilable au coefficient de rugosité de la surface de l'électrode, affectant les grandeurs rapportées à l'unité de surface de l'interface. Nous montrons dans cette Note que ce même modèle reste applicable pour toutes les valeurs de la densité de charge apparente et à toutes les concentrations étudiées. Compte tenu du coefficient de rugosité (r), la relation entre la capacité différentielle (C) mesurée par unité de surface apparente et la capacité différentielle théorique de la couche diffuse (C_d) calculée pour l'unité de surface de l'interface plan, doit être utilisée sous la forme

$$C^{-1} = C_i^{-1} + r^{-1}\, C_d^{-1}. \tag{1}$$

Il résulte de (1) que C_i est la capacité différentielle de la couche interne par unité de surface apparente de l'électrode d'or. Expérimentalement, on a montré [2] que dans un système sans adsorption spécifique, C_i est une grandeur indépendante de la concentration de l'électrolyte et uniquement fonction de la densité de charge superficielle.

On applique la relation (1) aux valeurs de capacité différentielle de l'électrode d'or au contact des solutions de fluorure de sodium en y substituant les valeurs de C_d données aux différentes concentrations (c) par la théorie de la couche diffuse et calculées à 25°C en fonction de la densité de charge superficielle apparente (q^{Au}) de l'électrode d'or par la relation

$$C_d = 19{,}46\sqrt{137{,}8\, c + \left(\frac{q^{Au}}{r}\right)^2}. \tag{2}$$

On a alors supposé l'invariance avec la concentration de l'électrolyte de la fonction $C_i\,(q^{Au})$ et déterminé cette dernière pour la concentration

0,04 M en prenant pour r la valeur 2 [1]. La relation (1) permet de calculer les valeurs de C en fonction de la densité de charge superficielle apparente à toutes les concentrations étudiées et de les comparer aux valeurs expérimentales. La figure 1 représente pour les concentrations de 2.10^{-2}, 10^{-2}, 5.10^{-3} et $3,3.10^{-3}$ M les courbes C (q^{Au}) pour l'ensemble des valeurs de C calculées et pour celui des valeurs de C déterminées expérimentalement.

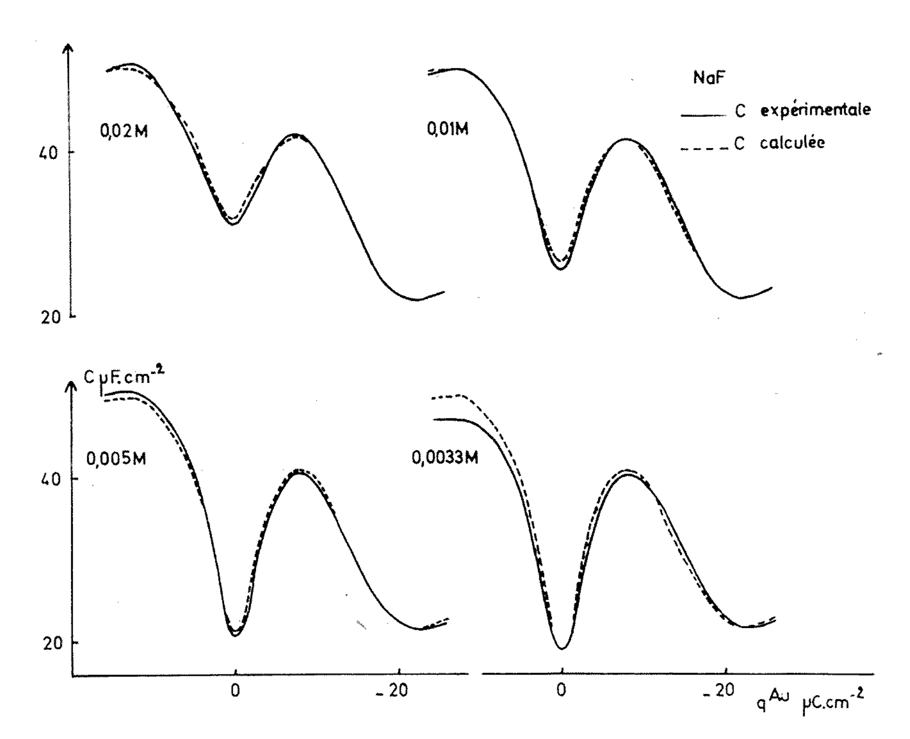


Fig. 1. — Courbes capacité différentielle-potentiel expérimentales et calculées par le modèle de couche double sans adsorption spécifique et la théorie de la couche diffuse d'une électrode d'or au contact de solutions de fluorure de sodium à différentes concentrations. Les capacités et les charges sont données par unité de surface apparente.

Les écarts observés entre les valeurs expérimentales et calculées pourraient être attribués à l'inexactitude de l'hypothèse de l'invariance de la fonction C_i (q^{Au}) avec la concentration de l'électrolyte qui ne serait pas vérifiée dans certaines zones du domaine des densité de charge. Il apparaît donc nécessaire d'étudier les variations de C_i avec la concentration. Sur la figure 2, on a représenté les courbes C_i (q^{Au}) pour toutes les concentrations étudiées. On remarque l'existence de deux domaines de densités de charge pour lesquels les valeurs de C_i sont différemment dispersées avec la concentration. Aux densités de charge comprises entre —23 et — 5 μC.cm^{-2}, la

capacité différentielle de la couche interne est pratiquement indépendante de la concentration de l'électrolyte; de — 5 à 16 $\mu C.cm^{-2}$, on observe une dispersion d'environ 10 % des valeurs de C_i plus désordonnée au voisinage du potentiel de charge nulle. Cette dispersion de la capacité différentielle de la couche interne ne paraît pas suivre une loi de variation déterminée avec la concentration de l'électrolyte; il semble raisonnable de l'attribuer pour une part importante à l'influence d'une légère contamination de la

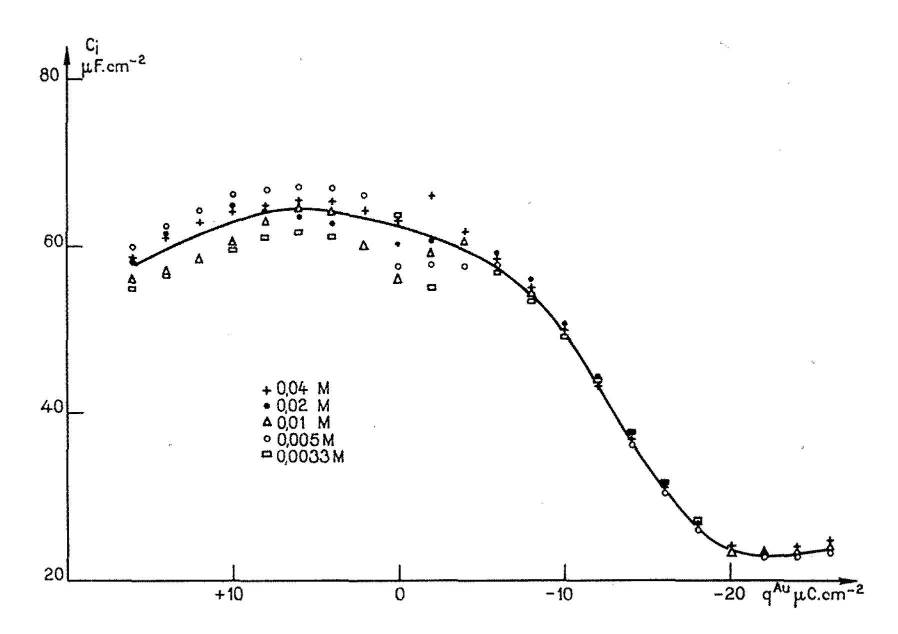


Fig. 2. — Capacité différentielle de la couche interne par unité de surface apparente en fonction de la charge aux différentes concentrations étudiées.

surface de l'électrode par les impuretés résiduelles de la solution. On a montré ([3]), en effet, que dans cette zone du domaine de polarisation la capacité différentielle mesurée était sensible aux traces d'impuretés adsorbables.

A partir des résultats présentés sur la figure 1, et de l'analyse des écarts qui y sont observés, interprétés comme des variations de C_i par suite d'une légère contamination de l'électrode, il ressort que le modèle de couche double sans adsorption spécifique dans les conditions expérimentales de cette étude — mesures effectuées en régime potentiodynamique au cours du balayage anodique sur une surface réduite électrochimiquement ([1]) — rend compte à toutes les concentrations étudiées de l'ensemble des mesures de capacité différentielle des électrodes d'or au contact des solutions aqueuses de fluorure de sodium. Ces résultats confirment que la rugosité

de ces électrodes ([4]) constitue leur principale hétérogénéité superficielle et qu'il est possible en première approximation de négliger les effets d'anisotropie cristalline des phénomènes d'adsorption en considérant le coefficient de rugosité et la capacité différentielle des électrodes comme des grandeurs moyennes.

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) Nguyen Van Huong et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1404.
([2]) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4819.
([3]) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 736.
([4]) M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*, 92-*Bellevue*,
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronopotentiométrie. Étude de la réduction du* Ni^{2+} *en milieu perchlorate de sodium concentré*. Note (*) de M. **René Bennes**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction de déshydratation qui précède la décharge des ions $Ni(H_2O)_6^{2+}$ en milieu non complexant a été étudiée par chronopotentiométrie. La comparaison de ces résultats avec ceux donnés par la polarographie et la RMN met en évidence l'existence d'une réaction hétérogène.

Le Ni^{2+} en milieu concentré en $NaClO_4$ donne une vague polarographique ayant un palier très étiré due [(1) à (4)] à une déshydratation lente précédant la décharge, du type

$$Ni(H_2O)_6^{2+} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \underset{\displaystyle \Downarrow \atop \displaystyle Ni(Hg)}{Ni(H_2O)_x^{2+}} + (6-x)\,H_2O, \qquad \text{avec} \quad K = \frac{k_f}{k_b}.$$

L'enthalpie [(3), (4)] de cette transformation a été calculée et comparée avec les résultats obtenus par RMN (5) : d'où $x \simeq 5$, et il y aurait élimination d'une molécule d'eau. En polarographie, dans le cas d'une cinétique chimique on mesure un paramètre (6) : $\chi = [(12/7)\ K\, k_f\, t_1]^{1/2}$. En chronopotentiométrie, pour une même réaction, Berzins et Delahay (7) ont montré qu'à partir des courbes $i_0\,\tau^{1/2} = f(i_0)$ on peut évaluer K, k_f et k_b.

Mode opératoire. — La concentration en $Ni(ClO_4)_2$ est $4{,}8.10^{-4}$ M et 1 M en $NaClO_4$. Les mesures ont été effectuées à $25{,}0 \pm 0{,}1$°C pour une surface plane de mercure de 3,14 cm².

Résultats. — La fonction $i\,\tau_k^{1/2} = f(i)$ est portée sur la figure où τ_k est toujours mesurée à — 1,235 V/E. C. S. Dans la partie (*a*) de la courbe l'équation est

(1) $$i\,\tau_k^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n\,F\,C_0\,AD^{\frac{1}{2}}}{2} - \frac{\pi^{\frac{1}{2}}\, i}{2\,K\,(k_f + k_b)^{\frac{1}{2}}} = i\,\tau_d^{\frac{1}{2}} - \frac{\pi^{\frac{1}{2}}\, i}{2\,K\,(k_f + k_b)^{\frac{1}{2}}},$$

ce qui permet d'obtenir pour l'ordonnée à l'origine $i\,\tau_d^{1/2} = 7{,}96.10^{-4}$ A.s^{-1} qui correspond à la diffusion, et la valeur de la pente $K\,(k_f + k_b)^{1/2} = 1{,}043$.

La partie (*b*) de la courbe donne (8) :

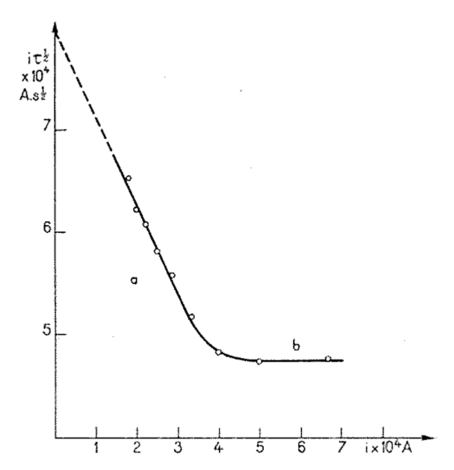
(2) $$\left(i\,\tau_b^{\frac{1}{2}}\right)_{i \to \infty} = \frac{i\,\tau_d^{\frac{1}{2}}}{1 + \dfrac{1}{K}},$$

d'où $K = 1{,}48$; $\log k_f = 0{,}87$ et $\log k_b = 0{,}69$.

La constante de vitesse du processus aller dépend du potentiel externe de la couche double, φ_2 [(1) à (4)]. Si l'on confond le plan de moindre approche de l'ion avec le plan externe d'Helmholtz, on a

$$k_f^{\frac{1}{2}} = k_f^{0\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{z\,F}{RT}\varphi_2\right), \tag{3}$$

dans laquelle z est la charge de l'ion considéré (ici $z = +2$) et k_f^0 est la constante de vitesse en absence de couche double à $\varphi_2 = 0$. Nos mesures ayant été faites à — 1,235 V/ECS ($\varphi_2 = -$ 55 mV) pour une solution 1 M en $NaClO_4$, nous pouvons écrire $\log k_f^{0(1/2)} = -1{,}40$, c'est-à-dire $\log k_f^0 = -2{,}8$ et $\log k_b = -2{,}98$.



Les valeurs de $\log k_f^0$ K trouvées par chronopotentiométrie et par polarographie (3) sont respectivement — 2,62 et — 3,82, mais il faut noter que dans le cadre de la polarographie on est à la limite du domaine cinétique (9).

Discussion. — Les constantes de vitesse obtenues suffisent pour essayer d'expliciter l'expression de k_f^0 et par là le mécanisme à l'électrode.

1. D'après les résultats cités [(3), (9)] et d'après Delahay (10) et Maki (11) :

$$\frac{k_f^0 K}{T} = K\frac{k}{h}\rho\varkappa \exp -\frac{\Delta G_{chim}}{RT}, \qquad \text{avec} \quad \Delta G_{chim} = \Delta G^{\neq} - RT\log K, \tag{4}$$

$\varkappa$ est le coefficient de transmission et ρ (cm) un coefficient introduit lorsque la réaction est hétérogène pour exprimer k_f^0 en cm.s^{-1}. La valeur de l'ordonnée à l'origine de $\log (k_f^0 K/T) = f(1/T)$,

$$A = \log\left(\frac{k\rho}{h} K\varkappa\right) + \frac{\Delta S^{\neq}}{2{,}3\,R} + \log K$$

a été calculée d'après les résultats cités dans la référence (3). En prenant $\Delta H^{\neq} = 11{,}7$ kcal.mole^{-1} et $\Delta S^{\neq} = 0{,}6$ u. é. [(3), (5)], on est conduit à

log $\rho\varkappa = -8{,}26$. Si l'on considère $\varkappa \neq 1$, $\rho = 5{,}5.10^{-9}$ cm; valeur qui correspond à celle donnée par Delahay ([10]) : $\rho = 2.10^{-8}$ cm, compte tenu des approximations sur la couche double, le plan de moindre approche et l'assimilation concentration = activité. Il y aurait donc participation de l'électrode de mercure au processus de déshydratation, ce qui favoriserait l'hypothèse avancée par Verdier et Pernicelli ([3]). L'intermédiaire serait un complexe heptacoordiné comprenant une liaison avec l'électrode, ce qui implique un mécanisme S_{N2}. Malheureusement il faut noter que le coefficient de transmission $\varkappa$ peut être compris entre 1 et 10^{-12} ([12]).

2. Si l'on compare maintenant l'expression de la constante de vitesse pour un processus en milieu hétérogène, à savoir :

$$k_f^0 = \rho \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \exp \frac{\Delta S^{\neq}}{R},$$

avec celle utilisée par Swift et Connik ([8]) pour un processus homogène, tel que l'échange de molécules d'eau :

$$k_f^0 = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \exp \frac{\Delta S^{\neq}}{R},$$

on a $\log k^0_{f\,\mathrm{chrono}} - \log k^0_{f\,\mathrm{RMN}} = \log \rho = -2{,}8 - 4{,}43 = -7{,}23$. Ceci à condition que $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ soient les mêmes, ce qui n'est pas prouvé par l'expérience dans le second cas. Cette valeur de ρ correspond à celle de Delahay, ce qui signifie que ce facteur ne peut être ni confondu ni associé avec le coefficient de transmission $\varkappa$; de toute manière ce dernier, s'il était différent de l'unité, serait intégré dans le terme d'entropie dans les résultats de Swift et Connik. Il reste encore à faire la supposition que $\varkappa$ n'a pas varié d'une méthode à l'autre. La seule chose qui ait changé est l'hétérogénéité de la réaction. On peut donc tenir pour très probable le mécanisme S_{N2} proposé :

$$\left[Ni(H_2O)_6 \right] \; | \; Hg \longrightarrow (H_2O)_6Ni^{2+} \cdots Hg \xrightarrow{-H_2O} (H_2O)_5Ni^{2+} \xrightarrow{e^-} Hg$$

Un autre argument appuie cette hypothèse : la valeur de la constante de vitesse du processus retour. Si la réaction était homogène, le calcul de l'épaisseur de la couche de réaction, $\mu = \sqrt{D/k_b^0}$ conduirait à une valeur énorme alors que la déshydrattion se produit au niveau du plan externe d'Helmholtz ([1]). Par contre, la réaction étant hétérogène, le concept de couche de réaction n'est plus valable (μ serait exprimée en $cm^{1/2}$), ce que confirment nos résultats.

L'hétérogénéité ainsi mise en évidence est un argument en faveur du mécanisme électrochimique proposé du type S_{N2} avec déshydratation du $Ni(H_2O)_6^{2+}$ et formation d'un complexe avec le mercure. On peut ainsi expliquer les différences constatées entre les constantes de vitesse trouvées par RMN et par électrochimie.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) J. Dandoy et L. Gierst, *J. Electroanal. Chem.*, 2, 1961, p. 116.
(2) E. Verdier et F. Rouelle, *J. Chim. Phys.*, 67, 1965, p. 297.
(3) E. Verdier et R. Pernicelli, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 965.
(4) N. S. Hush et J. W. Scarrott, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 26.
(5) T. J. Swift et R. E. Connik, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 307.
(6) J. Koutecky et R. Bridcka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 6, 1947, p. 337.
(7) T. Berzins et P. Delahay. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2486.
(8) P. Delahay, *New Instrumental methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954, p. 200.
(9) P. Delahay, Référence (8), p. 91.
(10) P. Delahay, Référence (8), p. 42.
(11) N. Maki, *Polarography*, 1964, G. J. Hills coordonnateur, Mac Millan, Londres, I, 1966, p. 524.
(12) R. Daudel, *Théorie quantique de la réactivité chimique*. Gauthier-Villars, Paris, 1967, p. 21.

Équipe Polarographique
C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

SPECTROCHIMIE. — *Sur l'étude par spectrométrie infrarouge des liaisons hydrogène intramoléculaires dans les aryloxy-2-éthanols.* Note (*) de

MM. **Chu Pham Ngoc Son**, **Harold Charles Beachell** et **Nguyen Huy Ngoc**, présentée par M. Henri Moureu.

Les spectres infrarouges des composés ArO—CH_2—CH_2—OH laissent apparaître des associations intramoléculaires du type OH...O. Les substituants et les variations de température ont une influence profonde sur l'équilibre conformationnel entre les formes associées et libres de ces molécules.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont montré l'existence des liaisons hydrogène intramoléculaires du type OH...π dans les composés Ar $(CH_2)_n$ OH ($n = 1, 2, 3$). Nous nous sommes proposé d'étudier la série des alcools ArO—CH_2—CH_2—OH où l'existence des liaisons OH...π et OH...O

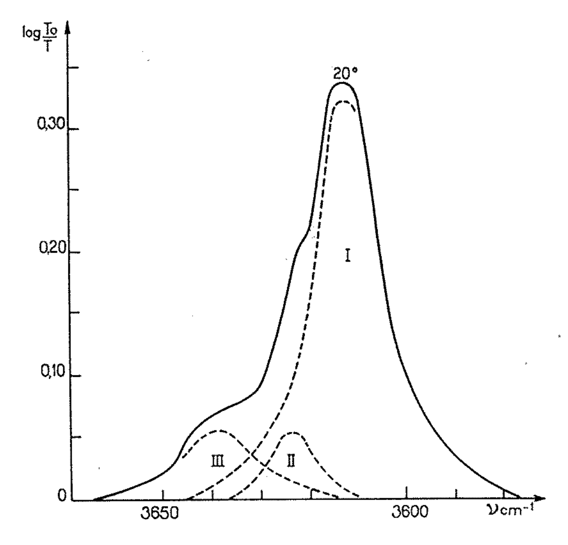


Fig. 1

est simultanément possible *a priori*. Ces alcools, préparés par action des phénols sur le carbonate d'éthylène, ont été soigneusement purifiés par multiples recristallisations ou distillations fractionnées sous vide et complètement caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie infrarouge et RMN.

Les spectres d'absorption du groupement OH ont été déterminés à diverses températures entre 20 et 60°C à l'aide d'un spectrophotomètre à réseau

double « Perkin-Elmer » 421, équipé d'une chambre à température variable réglable à ± 1°. Les fréquences d'absorption maximale ont été mesurées à 1 cm^{-1} près, la fente spectrale étant maintenue constante à 1,5 cm^{-1} pour satisfaire aux conditions de Ramsay dans le calcul des aires intégrées d'absorption ([3]).

L'absorption due aux groupements OH est caractérisée par une bande dissymétrique dont la séparation en trois bandes symétriques d'après le procédé d'Oki et de Mori [([2]), ([4]), ([5])] laisse apparaître des maximums vers 3 638 cm^{-1} (bande I), 3 623 cm^{-1} (bande II), 3 612 cm^{-1} (bande III) avec des largeurs de bande $\Delta\nu_{1/2}$ de 17, 13 et 19 cm^{-1} environ (*fig.* 1). Les bandes I

Fig. 2

et II correspondent respectivement aux rotamères « libres » **1**, **2** *a* et **2** *b* dont les positions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux d'Oki et coll. ([6]). La bande III a été attribuée aux rotamères « associés » **3** *a* et **3** *b* (*fig.* 2). Ces conformères, quoique stériquement défavorables, sont néanmoins stabilisés par la formation d'un pont OH...O. Les résultats expérimentaux justifient ce type d'association. En effet, le déplacement $\Delta\nu$ (sensiblement 26 cm^{-1}) entre l'absorption de OH due à **1** et celle due à **3** *a* ou **3** *b* est faible par rapport à la valeur de 47 cm^{-1} environ observée pour l'interaction OH...π dans la série $Ar-CH_2-CH_2-CH_2OH$ déjà étudiée ([2]), cette dernière différant seulement de la nôtre par le remplacement de l'oxygène de la fonction éther par un groupement méthylénique. Par contre, il est du même ordre de grandeur que la valeur de 30 cm^{-1} trouvée pour le méthoxy-2-éthanol où seule l'association OH...O existe ([7]). Bien plus, la liaison OH...π est totalement absente dans la série $Ar-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, même en présence d'un substituant faiblement attracteur d'électrons, alors que dans notre cas l'existence de OH associé est nettement visible même avec un groupement NO_2 fortement attracteur d'électrons. Nous pouvons donc conclure qu'ici l'association OH...O se forme aux dépens de la liaison OH...π moins favorable au point de vue énergie et entropie.

Notre étude a également permis de préciser l'influence de la température et des substituants sur la variation du rapport des aires intégrées d'absorption $A_{associée}/A_{libre}$ calculé selon Ramsay ([3]) pour les conformères « associés » et « libres », ainsi que la différence d'enthalpie ΔH correspondante. Cette dernière a été déterminée graphiquement par la méthode des moindres carrés à partir de la variation avec 1/T de log $A_{associée}/A_{libre}$ ([8]). Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés au tableau.

TABLEAU

Variation de $A_{associée}/A_{libre}$ (*) *et de* ΔH (**)
pour la série R-C₆H₄—O—CH₂—CH₂—OH
en solution dans CCl_4 (***).

R	20°C	30°C	40°C	60°C	—ΔH (cal/mole)
p-NO_2	1,47	1,39	1,31	1,16	1 170
p-Cl	2,38	2,21	2,06	1,74	1 365
m-OCH_3	2,90	2,69	2,52	2,15	1 415
Cl-4-di Me-3.5	2,88	2,67	2,52	2,13	1 430
H	3,30	3,09	2,88	2,35	1 670
m-CH_3	3,70	3,39	3,15	2,65	1 720
o-C_2H_5	3,45	3,15	2,83	2,39	1 765
o-CH_3	3,48	3,17	2,81	2,40	1 775
p-CH_3	3,70	3,32	3,09	2,55	1 830
di Me-3.4	3,98	3,68	3,15	2,64	2 005
p-OCH_3	4,18	3,84	3,43	2,74	2 050
di Me-2.4	4,36	3,96	3,58	2,87	2 100

(*) Valeur moyenne déterminée avec une déviation maximale de ± 0,03.
(**) Estimée avec une précision d'environ 5 %.
(***) Concentration de 0,005 mole/l, sauf pour R = p-NO_2 où la solution est saturée.

Les valeurs de ΔH sont en accord avec celle de —2 200 cal/mole trouvée pour $CH_3—O—CH_2—CH_2—OH$ ([7]). En général les substituants donneurs d'électrons en méta et para favorisent les rotamères « associés », conformément aux prévisions théoriques. La variation de log $A_{associée}/A_{libre}$ à 20°C en fonction des constantes σ de Hammett est presque linéaire avec $\rho = -0,43$ (coefficient de corrélation $r = 0,987$, déviation standard $s = 0,02$). Les substituants en ortho gênent en revanche la formation des liaisons OH...O, résultat qui se traduit par une diminution de ΔH et de $A_{associée}/A_{libre}$.

En conclusion, dans la série des aryloxy-2-éthanols, seule une association OH...O est mise en évidence. Le taux des conformères « associés » augmente avec le caractère de donneur électronique des substituants à condition toutefois que l'effet stérique soit négligeable.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 955.
(2) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 1135.
(3) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
(4) M. Oki et K. Mutai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 387.
(5) N. Mori, Y. Tanaka et Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 1490.
(6) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 950.
(7) L. P. Kuhn et R. A. Wires, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2161.
(8) D. Daudo, Y. Armand et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1129.

Département
de Chimie physique organique,
Faculté des Sciences de Saigon,
B. P. nº A-2, *Saigon,*
Vietnam.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Inhibition de la transformation désordre-ordre dans les alliages de type* L 2_0. Note (*) de MM. **Jean-Bernard Guillot, Jacques Lévy** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hystérésis de la transformation désordre-ordre pendant la trempe a été étudiée au moyen de l'analyse thermique dérivée dans le cas de trois alliages de type L 2_0. Les conditions d'inhibition de cette transformation ont été précisées et dans les cas de l'alliage fer-cobalt équiatomique et de l'alliage fer-aluminium à 25 at. % d'aluminium des vitesses critiques de trempe ont été mesurées.

La méthode générale couramment utilisée pour étudier les processus de remise en ordre d'alliages ordonnés consiste à tremper ces alliages à la température ambiante puis à suivre leur évolution au cours de maintiens isothermes. Elle a souvent été employée dans le cas des alliages à transformations ordre-désordre, du premier ordre au sens d'Ehrenfest ([1]) pour lesquels l'hypertrempe de la structure désordonnée est facile. C'est par exemple le cas de l'alliage Au-Cu_3 ([2]).

Au contraire, une caractéristique commune aux alliages de type L 2_0 est que les temps de relaxation de la remise en ordre sont très courts pour des températures voisines de T_c. Comme de plus la transformation ordre-désordre y est décrite comme étant du second ordre, on peut prévoir ([3]) une instabilité de la structure désordonnée pour des températures où la structure ordonnée est stable, ce que semblent confirmer diverses expériences effectuées sur l'alliage cuivre-zinc β ([4]). Dans le cas de l'alliage fer-cobalt, la diffraction des neutrons prouve, par contre, qu'il est possible de tremper l'état désordonné ([5]).

Il semblait donc utile de préciser les conditions d'inhibition de la transformation ordre-désordre dans les alliages de type L 2_0 et de déterminer si les structures trempées évoluent spontanément à la température ambiante. L'hystérésis de la transformation a été étudiée dans le cas des alliages fer-cobalt et cuivre-zinc équiatomiques ainsi que dans le cas d'alliages fer-aluminium ayant une teneur de 25 at. % d'aluminium. La transformation considérée dans ce dernier alliage est le passage de la phase cubique centrée désordonnée à celle cubique simple L 2_0 qui prend place, à l'équilibre vers 635°C. La transformation L $2_0 \rightarrow DO_3$, qui se situe vers 480°C, est du premier ordre ([6]) et s'inhibe pour des vitesses de trempe relativement faibles (quelques dizaines de degré Celsius par seconde).

La méthode expérimentale utilisée pour suivre les variations de la température critique T_c pendant la trempe en fonction de la vitesse de refroidissement a été l'analyse thermique dérivée. On montre en effet qu'une transformation du second ordre se traduit par une discontinuité de chaleur spéci-

fique $\Delta C_p = C_p (T_c - \varepsilon) - C_p (T_c + \varepsilon)$. Cette discontinuité est toujours positive. Elle a permis de détecter le début de la transformation désordre-ordre.

Les éprouvettes sont des feuilles d'environ $2 \times 2 \times 0,1$ mm³ chauffées sous vide à une température supérieure à la température critique au moyen d'un microfour à enroulement de molybdène; elles sont ensuites trempées par courant gazeux. Les fluides utilisés sont l'argon ou l'hélium détendus dans un convergent-divergent (tuyère de Laval). La pression à l'amont de

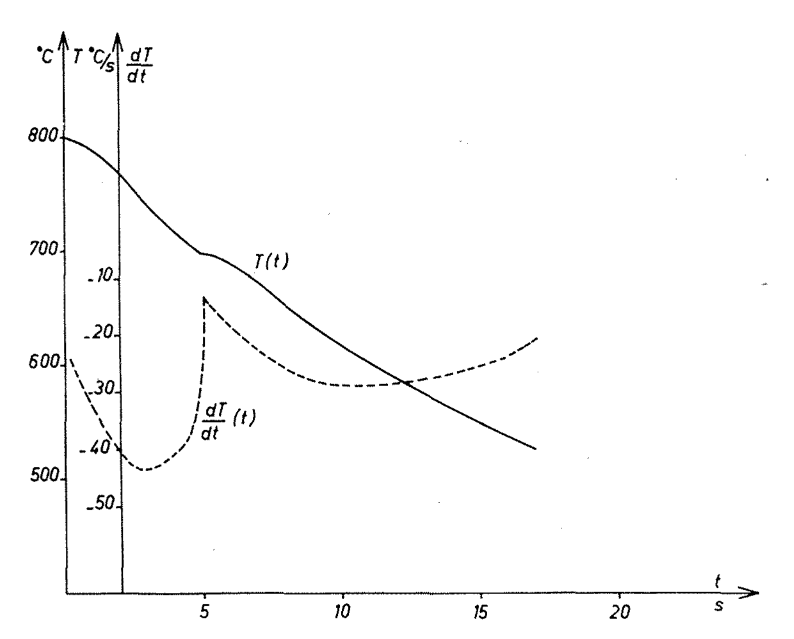


Fig. 1. — Exemple de courbe de refroidissement et de courbe dérivée.

cette tuyère ainsi que l'épaisseur de l'éprouvette déterminent la vitesse de trempe qui peut varier d'environ 10 à 3.10^4 °C/s. Les températures sont mesurées au moyen d'un couple thermoélectrique soudé à l'éprouvette. La courbe de refroidissement ainsi que la courbe dérivée, donnée par un dispositif dérivateur électronique, sont obtenues grâce à un enregistreur galvanométrique à faible inertie. La figure 1 montre un exemple d'enregistrement obtenu. Le passage de la température critique se traduit par un point anguleux sur la courbe de refroidissement et un décrochement sur la courbe dérivée. Le paramètre choisi pour caractériser la trempe est une vitesse conventionnelle qui est la pente maximale de la courbe de refroidissement. La température initiale est choisie de façon à ce que cette vitesse soit toujours peu différente de la vitesse avant la transformation lorsque celle-ci a lieu.

La *figure* 2 *montre* l'évolution du rapport T/T_c, où T est la température de transformation à une certaine vitesse et T_c la température critique à l'équilibre, en fonction du logarithme de la vitesse conventionnelle de trempe, pour les trois alliages étudiés. Le rapport T/T_c varie de la manière suivante. *Il* décroît d'abord lentement et quasi linéairement; dans un deuxième stade, la température critique varie très peu; enfin intervient une chute brutale de cette température critique. L'existence d'une vitesse

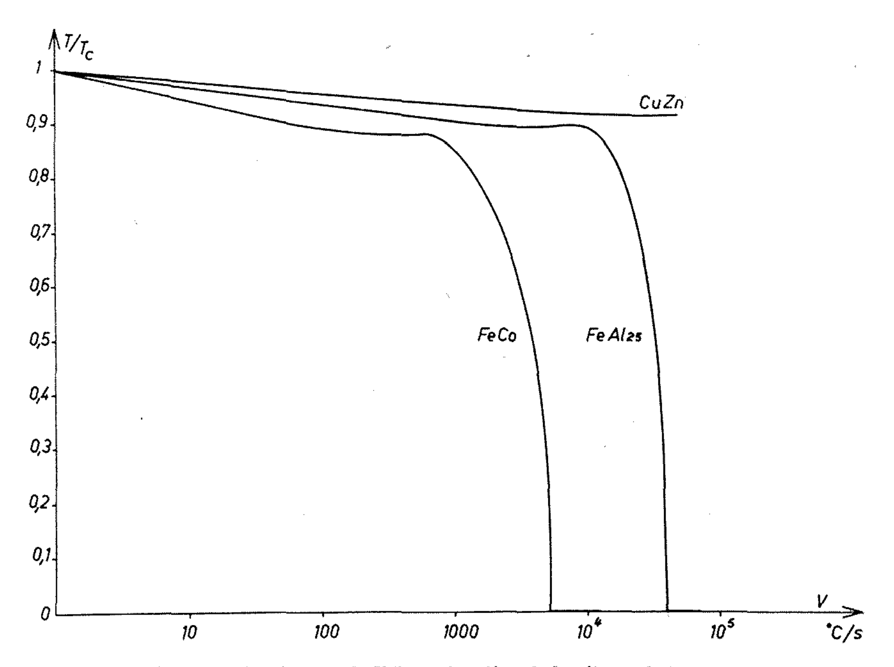


Fig. 2. — Variations de T/T_c en fonction de la vitesse de trempe.

critique de trempe apparaît clairement, à partir de laquelle la structure désordonnée est trempée; pour les alliages fer-cobalt et fer-aluminium où elle est respectivement d'environ 5 000 et 20 000°C/s. Dans le cas de l'alliage cuivre-zinc, la vitesse critique n'a pas été atteinte. Elle est supérieure à 25 000°C/s. Il a été vérifié par radiocristallographie que les alliages trempés n'évoluent pas à la température ambiante.

L'étude de l'hystérésis de la transformation désordre-ordre des alliages de type $L\,2_0$ permet donc de montrer que l'évolution de la température critique est fonction de la vitesse de trempe et est qualitativement identique pour les alliages étudiés.

En particulier, *il existe une vitesse critique de trempe* au-delà de laquelle l'état désordonné peut être conservé à la température ambiante : elle a

une valeur très élevée et, dans le cas particulier du laiton β, est supérieure à 25 000°C/s. Munis de ces échantillons trempés, nous pourrons étudier leur cinétique de remise en ordre au cours d'un maintien à température constante.

(*) Séance du 26 avril 1971.

(1) P. Ehrenfest, *P. Proc. Kon. Akad. Amsterdam*, 36, 1933, p. 153.
(2) N. W. Lord, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 692.
(3) W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A, 145, 1934, p. 699.
(4) R. Eggleston et F. Bowman, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 229.
(5) C. G. Shull et S. Siegel, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1008.
(6) H. J. Mc Queen et G. C. Kuczynski, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 619.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne,*
Loire.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Détermination de l'énergie apparente d'activation de recristallisation primaire du nickel 270 déformé par traction.*

Note (*) de Mmes **Jacqueline Hennaut**, **Régina Pankowski** et M. **Georges Homès**, présentée par M. Paul Bastien.

L'énergie apparente d'activation de recristallisation primaire du nickel 270 déformé par traction a été déterminée expérimentalement par examens micrographiques et par diffraction de rayons X.
Les valeurs trouvées sont respectivement de 43 ± 2 kcal/mole pour un taux d'écrouissage de 40 % et 47 ± 2 kcal/mole pour 25 %.

L'énergie apparente d'activation pour la recristallisation primaire a été déterminée expérimentalement par divers chercheurs dans le cas du nickel laminé de diverses puretés.

Les méthodes utilisées pour évaluer le degré de recristallisation ont été : la dureté et l'examen micrographique.

Les valeurs obtenues se situent entre 76 kcal/mole pour du nickel de pureté 99,3 % (1) et 30 kcal/mole pour du nickel de zone fondue (2); pour du nickel 270 (pureté 99,98 %), J. T. Houston et K. Farrell ont trouvé une valeur d'énergie apparente d'activation de 40 kcal/mole pour 94 % d'écrouissage.

Nous avons effectué des essais de recristallisation primaire sur du nickel 270 déformé par traction jusqu'à des taux d'allongement de 25 et 40 %; ce dernier taux d'écrouissage correspond à l'allongement maximal du métal avant la striction.

Les échantillons ont été soumis à des traitements thermiques isothermes à des températures comprises entre 320 et 440°C pendant les durées nécessaires pour obtenir environ 98 % de cristaux recristallisés.

La vérification du pourcentage recristallisé s'est faite au cours de la recristallisation par diffraction des rayons X et par examen micrographique.

La méthode des rayons en retour avec le rayonnement K_α du cuivre a été utilisée pour les examens par diffraction.

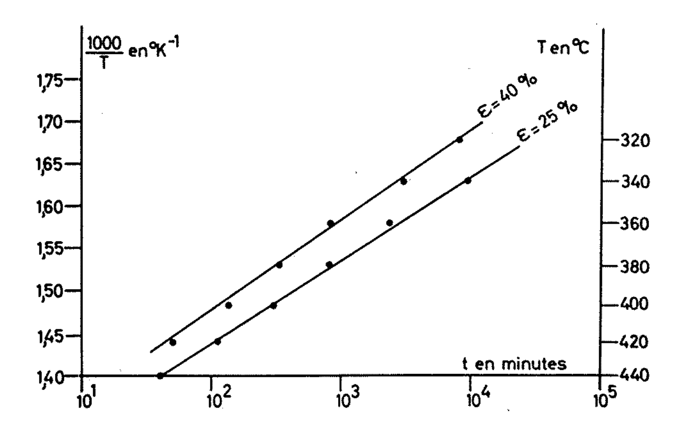
Les traitements thermiques sont réalisés dans un four à l'air, mis à température avant l'introduction des échantillons. La durée de mise à température n'excède pas 5 mn.

Les examens micrographiques ont été effectués sur les coupes orthogonales des éprouvettes de traction.

Pour les deux taux d'écrouissage utilisés le diagramme donnant l'inverse de la température absolue en fonction du logarithme du temps est parfaitement linéaire, ce qui confirme que la relation d'Arrhénius est applicable.

Les énergies d'activation déduites du diagramme (*fig.*) sont 43 ± 2 kcal par mole pour le taux d'écrouissage de 40 % et 47 ± 2 kcal par mole pour le taux d'écrouissage de 25 %.

Ces valeurs s'accordent avec celles obtenues par d'autres chercheurs par des méthodes différentes et dans des conditions de pureté et d'écrouissage du métal diverses.



Durée du traitement thermique pour l'obtention de la recristallisation quasi totale du métal en fonction de la température, pour les taux d'écrouissage par traction de 25 et 40 %

On note une légère diminution de l'énergie apparente d'activation en fonction du taux d'écrouissage. Pour des écrouissages réalisés par laminage, la même constatation avait été faite [(1) et (2)].

Nous concluerons en constatant que l'énergie apparente d'activation pour la recristallisation primaire du nickel 270 se rapproche plus de celle du nickel de zone fondue que de celle du nickel commercial.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) G. W. Wensch et H. L. Walker, *Trans. of A. S. T. M.*, 44, 1952, p. 1186.
(2) K. Detert et C. Dressler, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 845.
(3) J. T. Houston et K. Farrell, *Metallography*, 2, 1969, p. 236.

Université Libre de Bruxelles,
Institut des Matériaux,
87, *avenue Adolphe-Buyl*, 1050, *Bruxelles,*
Belgique.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'observation de trois phases distinctes dans le frottement lubrifié de l'acier sur l'aluminium.* Note (*) de MM. **Jean Blouet** et **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a étudié dans différentes conditions expérimentales le frottement lubrifié d'une bille d'acier sur de l'aluminium commercial recuit. On observe dans le cas le plus général l'existence de trois zones distinctes sur le graphe indiquant les variations de la force de frottement en fonction du temps. On a montré que ces phases traduisent les transformations et endommagements subis par le plan d'aluminium lors des passages répétés du frotteur.

On a étudié expérimentalement le frottement lubrifié par de l'huile de vaseline surraffinée, d'une sphère d'acier préalablement chargée contre une surface plane d'aluminium polycristallin recuit. Sur le tribomètre [1] on peut mesurer par l'intermédiaire de lames élastiques, la force avec laquelle la surface plane d'un disque en mouvement entraîne un frotteur sphérique. L'échantillon d'aluminium est un disque annulaire (diamètre extérieur : 120 mm; diamètre : 70 mm; épaisseur : 30 mm) tournant toujours dans le même sens autour de son axe, qui est vertical. La charge est de 10 N, la vitesse de glissement de 240 mm/mn. Les disques d'aluminium (de pureté 99,85) sont recuits 45 mn à 600°C au four à air. Les sphères d'acier sont polies à la pâte diamantée (3 μ). On a fait varier le diamètre (26 et 10 mm) et la nature de la bille (acier au chrome, acier mi-dur durci par carbonitruration), ainsi que les états de surface géométrique et d'oxydation du plan d'aluminium. La surface du disque d'aluminium a été préparée par différents procédés : tournage plus ou moins fin, polissage mécanique (alumine 24 h), polissage électrolytique au tampon.

Dans tous les cas la courbe enregistrée montrant les variations de la force de frottement en fonction du temps présente plusieurs phases distinctes. La figure 1 représente le cas le plus complet, c'est la courbe obtenue lorsqu'une bille de 26 mm en acier au chrome glisse sur une surface plane, obtenue par tournage, le glissement se faisant parallèlement aux stries d'usinage. On peut distinguer trois phases. Au cours du premier passage le coefficient de frottement est élevé et irrégulier. Il diminue lors des passages successifs pour atteindre une valeur minimale et régulière caractérisant la seconde phase, puis on voit s'instaurer progressivement des variations de la force de frottement qui redevient irrégulière et s'élève de nouveau. Ce comportement se poursuit pendant toute la durée de la troisième phase qui conduit à la destruction de la surface frottée. Ces variations de la force de frottement proviennent bien de modifications du plan frotté. En effet, si à la fin d'une des phases on frotte avec une bille fraî-

chement polie dans la trace précédemment faite, les variations de la force de frottement s'effectuent comme si le changement de frotteur n'avait pas eu lieu; tandis que si la bille, après une durée quelconque de glissement, est placée dans l'état qui est le sien sur un plan vierge, on voit réapparaître les phases successives dans l'ordre décrit ci-dessus.

En se basant sur les résultats obtenus par diverses méthodes : examens optiques, mesures de microdureté, mesures de rugosité, analyse en amplitude et en fréquence des vibrations provoquées par le frottement on est parvenu aux conclusions suivantes :

Au cours de la première phase (α) il se produit une déformation et un écrouissage importants de l'aluminium, qui est bien plus mou que l'acier

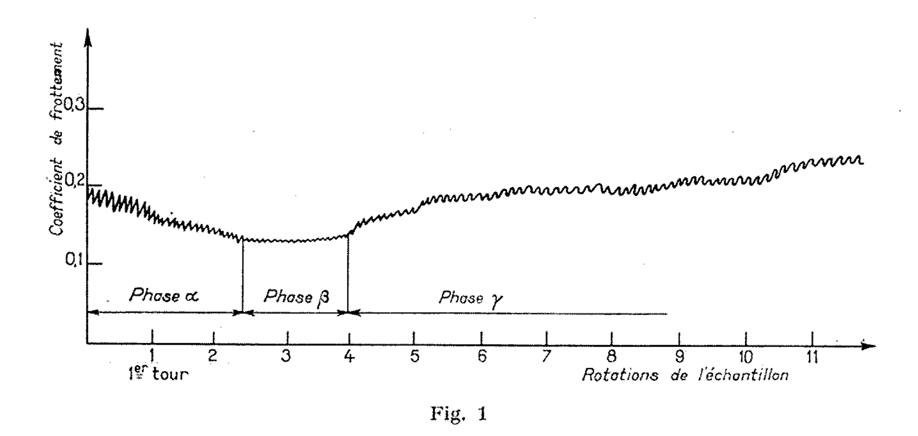


Fig. 1

du frotteur. La force de frottement étant la somme d'actions superficielles et d'actions de volume; on peut expliquer la valeur plus élevée du frottement lors des premiers passages par l'importance du travail de déformation. L'examen des répliques montre un polissage de la surface de l'aluminium.

Au cours de la deuxième phase (β) le frotteur glisse sur une surface durcie et lisse, ce qui peut expliquer la diminution de la force de frottement et sa régularité.

La troisième phase (γ) voit se produire la destruction progressive du plan d'aluminium par suite d'une série de microgrippages locaux, l'huile se charge progressivement de particules d'usure et la rugosité du plan d'aluminium s'accentue constamment. On passe donc progressivement d'une prédominance des actions de volume (phase α) à la manifestation des phénomènes d'adhésion superficielle (phase γ).

Sur la figure 2 on a tracé les courbes de variation du coefficient de frottement, en un point du disque, en fonction du nombre de passages de

ce point sous le frotteur, qui dans cette série d'expériences, est une bille : de diamètre 10 mm, en acier mi-dur durci par carbonitruration. On voit comment apparaissent les différentes phases en fonction de l'état géométrique (courbes 2 *a* et 2 *b*) et l'état d'oxydation (courbe 2 *c*) du plan d'aluminium. Le polissage électrolytique (courbe 2 *c*) est fait après le recuit, immédiatement avant essai, afin d'obtenir une couche d'alumine

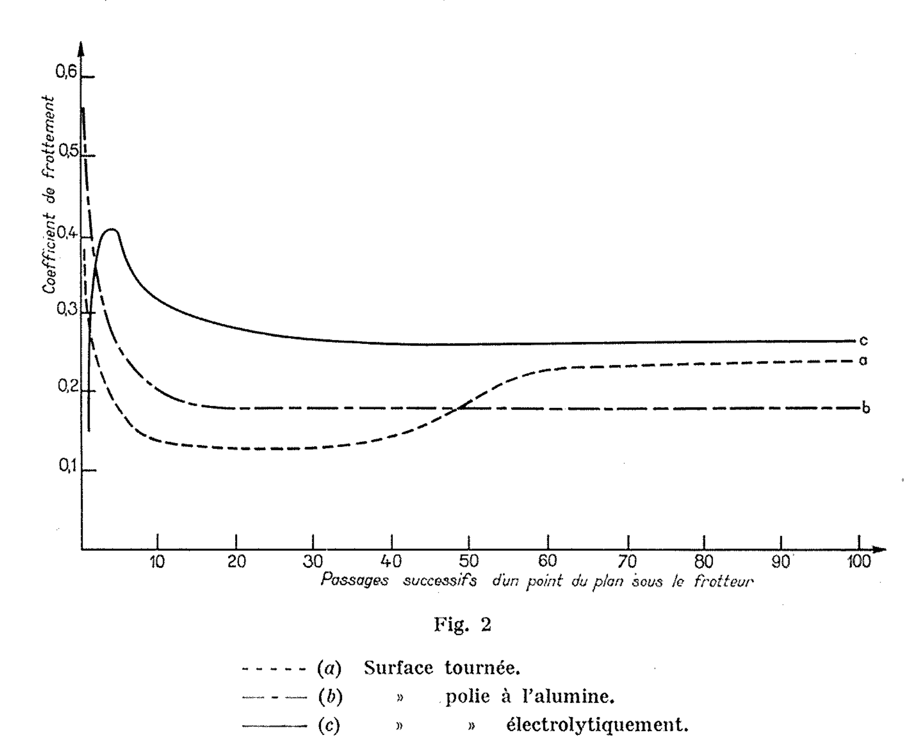


Fig. 2

- - - - - (*a*) Surface tournée.
— - — (*b*) » polie à l'alumine.
——— (*c*) » » électrolytiquement.

très mince; on observe, dans ces conditions, un accroissement rapide du coefficient de frottement ([2]) et une destruction rapide (phase γ) du plan d'aluminium.

Les mêmes observations ont été faites au cours d'expériences sur un tribomètre alternatif, à une vitesse de glissement beaucoup plus faible (1 mm/mn). L'importance des déformations et de l'écrouissage lors des passages successifs a été mise en évidence par une méthode de recristallisation : en faisant recuire l'échantillon à 600°C pendant 1 h, et en l'attaquant au mélange triacide (HNO_3, 47 ml; HCl, 50 ml; HF, 3 ml). La figure 3 montre la recristallisation dans une trace de frottement faite par une bille en acier au chrome de 26 mm de diamètre, après six passages sous une charge de 20 N.

Il apparaît donc :

1° qu'un certain écrouissage de l'aluminium oxydé doit être favorable à un frottement régulier;

2° que l'usure sous sa forme adhésive ne joue un rôle néfaste qu'au cours de la troisième phase.

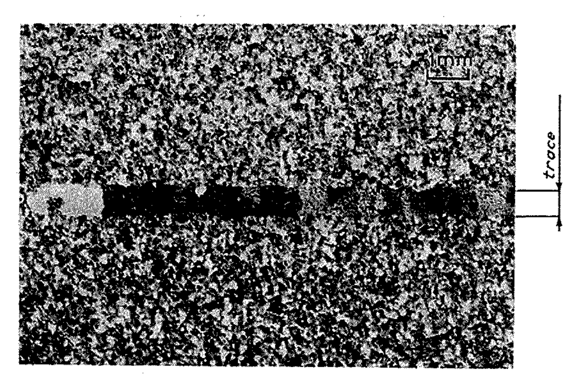


Fig. 3

Sur le plan pratique il importe donc de prolonger le plus possible la phase β. On a cherché à obtenir ce résultat en utilisant des surfaces oxydées anodiquement, l'alumine n'étant pas colmatée : dans ce cas, l'effet est favorable, mais la couche d'alumine fragile et dure semble présenter une épaisseur optimale qu'il y aura lieu de déterminer ultérieurement, avec exactitude, en fonction des conditions expérimentales.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) J. Blouet, *Tribométrie*, numéro spécial du GAMI, p. 59-74, Journées d'Études des 5 et 6 décembre 1966.

(2) M. Barquins et R. Courtel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3962.

J. B. : *Laboratoire de Mécanique des Surfaces, Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction mécanique, 3, rue Fernand-Hainaut, 93-Saint-Ouen, Seine-Saint-Denis;*

R. C. : *Laboratoire de Mécanique des Surfaces, C.N.R.S., Laboratoire de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*

STÉRÉOCHIMIE. — *Système DARC. Présentation unitaire de chiralité et prochiralité à l'aide du concept d'environnement orienté* ($\mathcal{E}_\chi$). Note (*) de M. **Jacques-Émile Dubois**, Mlles **Marie-Jeanne Alliot** et **Annick Panaye**, présentée par M. Georges Champetier.

La description numérique d'un environnement tridimensionnel orienté ($\mathcal{E}\chi$) est proposée comme une extension homogène de l'axiomatique DARC propre à la représentation plane des entités.
Une procédure générale d'orientation reposant sur deux règles (une règle d'ordonnance et une règle d'observation) ainsi que sur l'analyse de diverses visions possibles d'un environnement orienté ($\mathcal{E}\chi$) permet une présentation topologique, unitaire et quantitative des problèmes de stéréochimie, nécessaire pour les *corrélations du type « stéréotopologie-information »*.

Introduction. — En stéréochimie, de nombreuses situations consistent à distinguer deux objets (tout ou partie d'entités chimiques) qui diffèrent simplement par l'orientation de certains sites particuliers ou centres chiraux. Par exemple, il en est ainsi lors de l'analyse d'entités chirales, prochirales, hétérochirales ou homochirales.

L'orientation d'un de ces sites est induite par celle de son environnement. La *procédure d'orientation* repose sur un double choix :

— *celui d'une règle d'ordonnance* pour classer les positions voisines du site orienté, ceci par génération de son environnement organisé ($\mathcal{E}$) immédiat [(1), (2), (3)];

— *celui d'une règle d'observation* de l'environnement organisé ($\mathcal{E}$) qui fixe, à la fois, le site d'observation (réel ou virtuel) et son sens.

La séquence d'utilisation de ces règles est importante, la cohérence entre la description de l'environnement organisé plan ($\mathcal{E}$) et l'environnement orienté ($\mathcal{E}_\chi$) souhaitable; cependant, d'autres descriptions fragmentaires et moins élaborées ont été proposées pour distinguer les entités chirales, prochirales, homochirales et hétérochirales [(4) à (8)].

Si on se donne de l'environnement organisé ($\mathcal{E}$) une représentation numérique et si on peut adjoindre à l'axiomatique DARC déjà définie, les deux règles précédentes, on disposera d'une théorie unitaire pour aborder les différents problèmes que nous avons mentionnés.

C'est cette approche que nous avons retenue. Dans la présente Note, nous introduisons le concept d'environnement orienté ($\mathcal{E}_\chi$) et nous en proposons une *représentation numérique, logique et condensée, homogène avec celle des entités planes.*

Bien que la démarche proposée soit générale, nous dégagerons le concept d'environnement orienté ($\mathcal{E}_\chi$) à partir de l'analyse d'une forme tétraédrique qui, dans la pratique, schématise un carbone asymétrique.

Concept d'environnement orienté ($\mathcal{E}_\chi$). — L'orientation d'un tétraèdre, dont les quatre sommets sont différenciés, peut reposer sur la vision en parallèle de toutes les faces [tétraèdre éclaté sur un plan (*fig.* 1)]. Cette démarche traduit une vision globale externe (VGE) d'une molécule. L'observateur peut orienter chacune des quatre faces après en avoir ordonné les sommets; il est bien connu que les informations alors disponibles sont surabondantes car il suffit, en pratique, d'orienter une seule

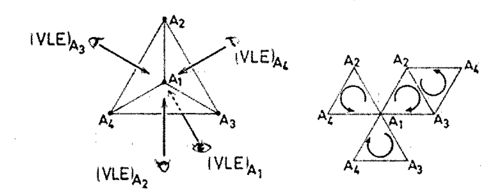


Fig. 1. — Vision globale. Vision locale.
La vision globale externe (VGE) d'un tétraèdre est équivalente à l'ensemble des quatre visions locales externes relatives chacune à une face, c'est-à-dire opposées au sommet du tétraèdre n'appartenant pas à cette face : (VLE) A 1, (VLE) A 2, (VLE) A 3, (VLE) A 4.

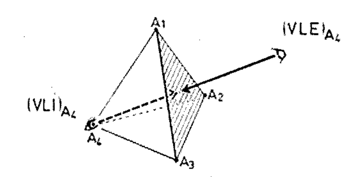


Fig. 2. — Vision locale externe. Vision locale interne.

face et d'identifier par convention l'orientation de cette face à celle du tétraèdre.

Ceci peut être effectué facilement à l'aide de la règle d'ordonnance DARC qui permet d'indicer les sommets des différentes faces et *a fortiori* ceux de la face de référence.

Tous les sites ou atomes étant dès lors ordonnés, on peut choisir une face et préciser dans quelle condition on l'observe. Dans la pratique, on regarde la face d'un côté du plan qui la contient. Deux modes de vision sont alors concevables :

— *Vision locale externe* (VLE) : l'observateur est situé à l'extérieur du tétraèdre.

— *Vision locale interne* (VLI) : l'observateur est situé sur un des sommets du tétraèdre (*fig.* 2).

L'environnement associé à ce sommet est un environnement orienté ($\mathcal{E}_\chi$) *caractérisé par le signe de la face de référence.*

DESCRIPTION D'UN ENVIRONNEMENT ORIENTÉ : DEL ($\mathcal{E}_\chi$). — Au niveau d'un segment d'environnement (e_B) le descripteur d'environnement orienté DEL ($\mathcal{E}_\chi$) rassemble les descripteurs nécessaires à la représentation plane du segment (DEX/DLI/DNA) et le descripteur de stéréoisomérie DST introduit précédemment [2] :

$$\text{DEL}(\mathcal{E}_\chi) = (\text{DEX/DLI/DNA/DST}).$$

Le DEL ($\mathcal{E}_\chi$) d'un atome définit à la fois l'environnement ($\mathcal{E}$) de cet atome et sa chiralité.

La représentation ainsi définie est homogène avec celle des entités planes et permet d'envisager des traitements très diversifiés. Nous allons analyser quelques applications.

APPLICATIONS. — 1° *Chiralité.* — Les deux entités ont même représentation plane (*fig.* 3).

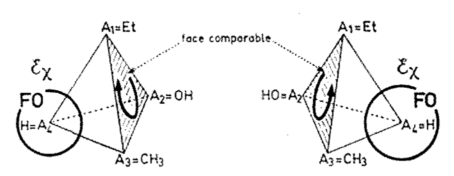


Fig. 3. — Comparaison d'entités chirales.

La règle d'ordonnance permet d'attribuer un indice à chacun des sommets du tétraèdre (A_1, A_2, A_3, A_4).

La règle d'observation définit le site d'observation (A_4) et le sens de l'observation. Les environnements orientés ($\mathcal{E}_\chi$) ainsi définis dans chacune des molécules sont distincts puisque la face (A_1, A_2, A_3) est orientée différemment dans chacun des environnements. Les entités sont chirales images.

2° *Prochiralité.* — Un atome de carbone est prochiral s'il porte deux substituants identiques et les deux autres différents (*fig.* 4).

La règle d'ordonnance conduit à ordonner trois sommets du tétraèdre A_1, A_2, A_3; le quatrième est identique à A_3.

La règle d'observation permet de distinguer les environnements associés aux deux sites notés A_3 (ici les atomes d'hydrogène) puisque les faces (A_1, A_2, A_3) sont signées différemment.

Ceci s'exprime dans la description quantitative de ces environnements :

$$\text{DEL}(\mathcal{E}_{\chi\,\text{H}_1}) = (1110/1/8 : 11/\text{T} : 1),$$
$$\text{DEL}(\mathcal{E}_{\chi\,\text{H}_2}) = (1110/1/8 : 11/\text{H} : 1).$$

Cette analyse met en évidence deux visions locales images l'une de l'autre et non superposables donc chirales alors que la vision globale externe (VGE) de cette molécule est achirale.

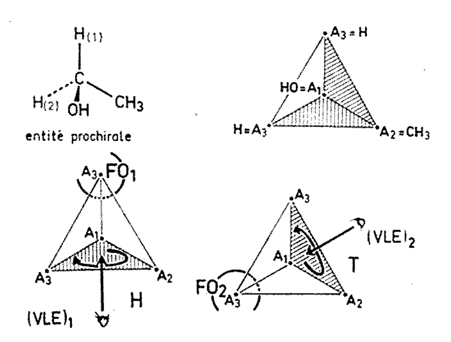


Fig. 4. — Caractérisation des substituants identiques d'un atome prochiral par leur environnement orienté associé.

La démarche proposée est générale; on peut l'utiliser par exemple pour distinguer des entités homo- et hétérochirales, les environnements orientés à comparer sont dans ce cas relatifs à des foyers distincts.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019.
(2) J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900.
(3) J. E. Dubois, M. J. Alliot et H. Viellard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1412.
(4) *Nomenclature* (*Bull. Soc. chim. Fr.*, octobre 1970); *Stereochemistry Nomenclature* (*J. org. Chem.*, 35, 1970, p. 2849).
(5) R. S. Cahn, C. K. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 5, 1966, p. 385.
(6) K. R. Hanson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2731.
(7) E. L. Eliel, *J. Chem. Educ.*, 47, 1971, p. 163.
(8) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel et P. Gillepsie, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 9, 1970, p. 703; Rusch, *Theor. Chim. Acta* (Berlin), 11, 1968, p. 183.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Université Paris VII,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris,* 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Identification et détermination de la structure du (1-3, 3 a, 8 a-η)-(diméthyl-5.7 4 H-cyclohepta-(c) thiophène) chrome tricarbonyle.* Note (*) de MM. **Yves Dusausoy**, **Roger Guilard** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé cité **3** cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe d'espace P $2_1/c$, avec les caractéristiques suivantes : $a = 6{,}75$ Å; $b = 10{,}93$ Å; $c = 19{,}33$ Å; $\beta = 100°3'$. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Le facteur résiduel est de 0,059. Les 552 réflexions indépendantes de diffraction ont été enregistrées sur diffractomètre automatique. La configuration et la conformation de la molécule expliquent parfaitement le spectre RMN, en particulier le blindage très élevé de certains protons.

Si on oppose Cr $(CO)_6$ aux « thiophénotropilidènes » **1** ou **2** [1] on isole un seul complexe dont les caractéristiques RMN semblent uniquement compatibles avec la structure **3** (*fig.* 1). Pour ce complexe on note en effet un blindage important des deux protons thiophéniques et une diminution de la constante de couplage entre ces deux protons alors que la position des signaux des protons tropilidéniques reste pratiquement inchangée.

Fig. 1

Le site de complexation apparaît, *a priori*, surprenant si on considère la facilité relative de complexation des deux cycles pris isolément. L'étude cristallographique confirme les résultats RMN et permet de préciser les caractéristiques structurales globales de la molécule.

TABLEAU I

	Protons						
	thiophéniques		tropilidéniques			exocycliques	
(*)	H_1	H_3	de C_4	de C_6	de C_8	CH_3 (C_5)	CH_3 (C_7)
1...	s/2 6,93	s/2 6,93	M/2 6,32	s/2 2,68	M/2 6,32	d/6 1,93	d/6 1,93
2...	d/1 6,92	d/1 6,72	s/2 3,14	M/1 5,60	M/1 6,52	d/6 1,95	d/6 1,95
3...	d/1 5,28	d/1 5,17	2 d/2 3,12	M/1 5,79	M/1 6,12	s/6 1,98	s/6 1,98

(*) Composé

Ce complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe d'espace P $2_1/c$ n° 14 des *Tables internationales* avec les paramètres suivants :

$$a = 6{,}75 \text{ Å}, \quad b = 10{,}93 \text{ Å}, \quad c = 19{,}33 \text{ Å}, \quad \beta = 100°3'.$$
$$V = 1403 \text{ Å}^3, \quad d_{calc} = 1{,}47.$$

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 1500 réflexions indépendantes enregistrées, 552 satisfont au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$. Ces dernières ont été retenues pour la résolution et l'affinement de la structure après correction des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

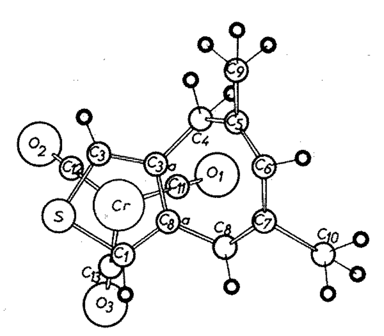


Fig. 2

L'analyse de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées du chrome et celles du soufre. Elles conduisent, après affinement par méthode de moindres carrés, au facteur résiduel 0,36. Le reste de la structure a été résolu par examen de sections de la densité électronique. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un

TABLEAU II

	x	$10^5 \sigma x$	y	$10^5 \sigma y$	z	$10^5 \sigma z$	B (Å²)	σB
Cr.........	0,351 19	34	0,094 55	27	0,268 24	12	2,839	0,024
S.........	0,595 31	58	—0,000 71	46	0,212 29	21	3,866	0,043
C_1.........	0,339 88	220	—0,038 97	156	0,183 90	94	3,446	0,192
C_3.........	0,546 73	231	0,154 16	156	0,192 20	103	3,842	0,204
C_{3a}........	0,343 43	203	0,170 57	142	0,158 76	84	2,507	0,193
C_4.........	0,254 03	222	0,292 70	165	0,132 81	103	3,596	0,189
C_5.........	0,177 49	224	0,285 23	170	0,053 93	87	3,424	0,179
C_6.........	0,036 48	237	0,211 52	171	0,025 10	80	3,444	0,195
C_7.........	—0,061 10	203	0,114 36	159	0,061 93	79	3,207	0,185
C_8.........	0,016 21	198	0,046 57	130	0,119 28	90	2,399	0,207
C_{8a}........	0,232 55	197	0,061 24	138	0,152 63	82	2,816	0,207
C_9.........	0,270 39	263	0,383 90	214	0,011 60	95	6,553	0,177
C_{10}........	—0,282 49	226	0,083 01	197	0,026 74	82	4,428	0,172
C_{11}........	0,146 19	235	0,187 41	189	0,282 22	90	4,225	0,191
C_{12}........	0,510 81	230	0,157 16	172	0,343 81	105	4,389	0,203
C_{13}........	0,261 52	207	—0,019 76	163	0,324 49	93	3,548	0,175
O_1........	0,005 58	192	0,250 09	145	0,290 22	70	6,580	0,128
O_2........	0,619 28	170	0,194 41	141	0,395 15	81	6,415	0,128
O_3........	0,206 56	159	—0,088 66	139	0,362 56	72	5,161	0,195

facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au facteur résiduel 0,059. Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome.

La conformation de la molécule est représentée sur la figure 2. Le cycle à sept chaînons est de conformation bateau. Les plans moyens définis par le cycle thiophénique et les six atomes du cycle heptadiène forment un angle de 150°. Le carbone tétraédrique C_4 se trouve dans le plan moyen du cycle thiophène.

Les positions relatives des carbones C_{3a}, C_4 et C_5 permettent de définir les sites des deux hydrogènes portés par le carbone C_4 : l'atome *exo* est obligatoirement équatorial et l'atome *endo* axial.

La conformation du trépied est telle que l'un des vecteurs O⩵C⩵Cr pointe sensiblement vers l'atome de soufre.

(*) Séance du 14 juin 1971.

([1]) R. Guilard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, (à paraître).

Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences,
94, *avenue de Lattre-de-Tassigny,*
54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle;

R. G. :
Laboratoire de Chimie organique générale, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon,*
Côte-d'Or.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale de la benzoylcarvoxime.* Note (*) de MM. **François Baert**, **Jean-Paul Mornon** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

Les variétés droites et gauches de certains cristaux organiques ont la propriété de donner des solutions solides en toutes proportions. Tel est le cas des carvoximes et, en particulier, de la benzoylcarvoxime ($C_{17}H_{19}NO_2$) (*fig.* 1).

Ces substances nous sont fournies par le Laboratoire de Chimie organique des hormones du Collège de France.

La forme racémique cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanchâtres. Dans l'hexane, on obtient des parallélépipèdes à faces très brillantes, mais de petite taille (0,25 mm). Les paramètres de la maille élémentaire triclinique ont été déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de cristal tournant :

$$a = 9{,}45\ \text{Å},\quad b = 9{,}85\ \text{Å},\quad c = 8{,}11\ \text{Å}$$
$$\alpha = 94{,}62^\circ,\quad \beta = 97{,}75^\circ,\quad \gamma = 86{,}42^\circ,$$
$$V = 745\ \text{Å}^3,\quad d_{\text{mes}} = 1{,}16,\quad d_{\text{calc}} = 1{,}19\quad \text{avec}\quad Z = 2.$$

Le test de Rogers et Howells confirme l'existence du centre de symétrie attendu, le groupe spatial est donc P $\bar{1}$.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques

	x	*y*	*z*		*x*	*y*	*z*
N.......	0,2758	0,5144	0,6622	C (8)....	0,0986	0,2136	0,4575
O (1)....	0,3264	0,5593	0,5166	C (9)....	0,0593	0,1495	0,2694
O (2)....	0,4455	0,7169	0,6684	C (10)...	0,1882	0,0965	0,2029
C (1)....	0,4073	0,6643	0,5330	C (11)...	—0,0880	0,1655	0,1866
C (2)....	0,1956	0,4139	0,6286	C (12)...	0,4004	0,6487	0,2245
C (3)....	0,1146	0,3725	0,7593	C (13)...	0,4328	0,6952	0,0768
C (4)....	0,0204	0,2735	0,7263	C (14)...	0,5072	0,8135	0,0812
C (5)....	—0,0240	0,2114	0,5569	C (15)...	0,5492	0,8853	0,2332
C (6)....	0,1600	0,3551	0,4527	C (16)...	0,5168	0,8387	0,3809
C (7)....	0,1643	0,4301	0,9330	C (17)...	0,4424	0,7204	0,3766

Les intensités diffractées ont été enregistrées photographiquement sur chambre de Weissenberg et mesurées à l'aide d'un densitomètre, seules 600 réflexions ont pu être définies correctement. Il convient de noter une très rapide décroissance des intensités en fonction de l'angle de diffraction.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE. — Deux séries de travaux ont été menés simultanément : d'une part une étude classique par la méthode d'addition symbolique, d'autre part l'utilisation d'une procédure automatique d'exploitation de la relation Σ_2 à l'aide du programme CENSYM première version [Mornon et Bally [1]].

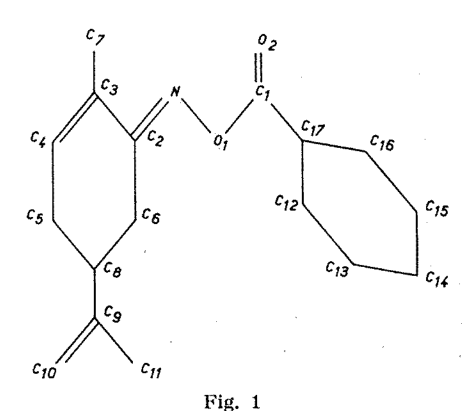


Fig. 1

La procédure d'addition symbolique a permis de déterminer manuellement 200 signes à partir de la base de départ :

$(\bar{2}10)+$; $(\bar{4}\bar{1}3)+$; $(123)+$; $(\bar{1}\bar{5}1)\,a$; $(5\bar{6}4)\,b$; $(2\bar{2}0)\,c$; $(463)\,d$; $(20\bar{6})\,f$.

Deux relations apparurent fréquemment : $d=+$, $ab=d=+$. Ensuite, on a calculé les transformées de Fourier des trois séquences les plus probables.

Parmi les huit séquences possibles générées par le programme CENSYM, trois furent retenues et leur transformée de Fourier calculée.

Les six cartes de Fourier à base E ainsi obtenues font apparaître un même motif plus ou moins détaillé et défini à une translation près dans la maille élémentaire.

L'ensemble de ces informations a permis de reconnaître la molécule dans son intégrité et dans une position correspondant à un encombrement possible dans la maille.

Notre intention est, à l'issue d'une collection plus importante des données expérimentales, d'étudier plus avant le comportement de cette structure vis-à-vis de la relation Σ_2 notamment à l'aide des procédures évoquées ci-dessus.

AFFINEMENT. — Le motif a été affiné d'abord avec l'approximation de groupes moléculaires rigides (programmes RAFMOL de M. Vallino), jusqu'à un facteur R de 0,18. L'affinement des coordonnées des atomes

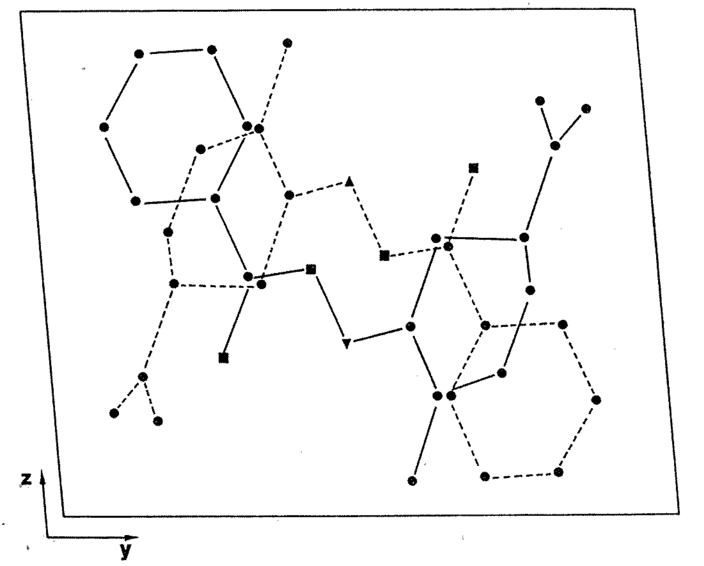


Fig. 2 — Projection de la structure selon l'axe *a* ▲ : N; ■ : O; ● : C

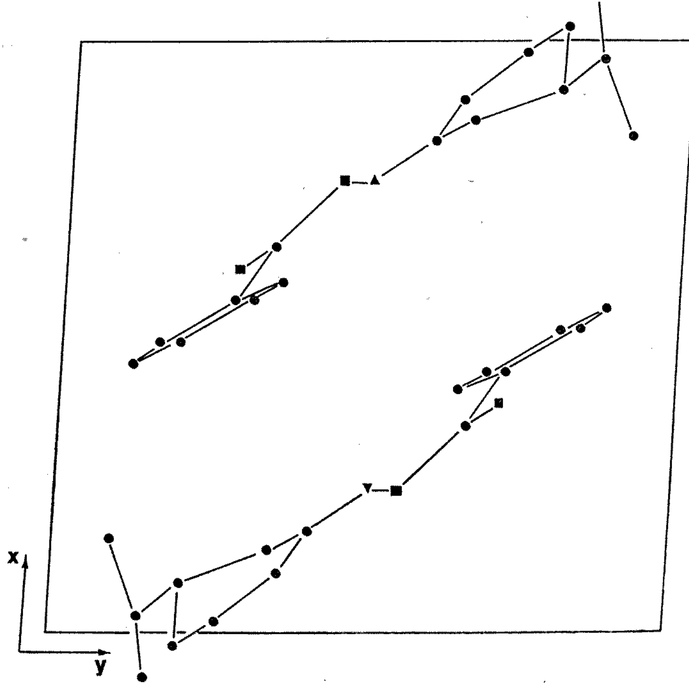


Fig. 3. — Projection de la structure selon l'axe *c* ▲ : N; ■ : O; ● : C

considérés comme indépendants (programme SAPHYR), en tenant compte du coefficient de température isotrope, abaisse ce facteur à 0,14 (*fig.* 2 et 3).

Nous étudions actuellement la structure du composé actif (groupe P 1) et de divers composés obtenus pour des proportions définies des deux antipodes optiques. L'ensemble de ces recherches fera l'objet d'une publication plus détaillée.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) J. P. MORNON et R. BALLY, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 761.

Laboratoire de Physique du Solide,
Section Rayons X,
Faculté des Sciences de Lille,
59-*Villeneuve-d'Ascq,*
Nord
et *Laboratoire de Minéralogie*
et de Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Potentiels d'oxydoréduction du ferrocène et de l'argent dans deux solvants peu dissociants : le diméthoxy-1.2 éthane et le tétrahydrofuranne. Solvatation de* Ag^+. Note (*) de Mme **Georgette Demange-Guérin** et Mlle **Arlette Caillet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation du ferrocène en perchlorate de ferricinium est étudiée dans deux solvants peu dissociants : le diméthoxy-1.2 éthane et le tétrahydrofuranne, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 molaire. La connaissance des constantes de dissociation ionique des différentes espèces permet de calculer le potentiel normal théorique du système ferrocène-cation ferricinium, indépendamment de l'anion associé. En supposant que ce potentiel reste constant lors du passage d'un solvant à un autre, on détermine alors les coefficients de solvatation relatifs du cation Ag^+ dans les deux solvants.

La comparaison des potentiels dans des solvants différents nécessite la définition d'un système de référence commun. Dans les solvants dissociants, H. Strehlow [1] admet que le potentiel normal E_0 du couple ferrocène-ion ferricinium (F_c/F_c^+) est indépendant du solvant et peut ainsi constituer un système de référence.

La réaction électrochimique est la suivante :

$$F_c \rightarrow F_c^+ + e^-$$

et le potentiel d'équilibre est donné par la relation

$$E_{eq} = E_0 + 0,059 \log \frac{|F_c^+|}{|F_c|} \quad \text{à } 20^\circ C.$$

Dans un solvant peu dissociant, il n'existe que très peu d'ions libres en solution, et aux concentrations usuelles les espèces sont essentiellement sous forme de paires d'ions (A^+B^-) ou de molécules (AB).

En présence d'électrolyte indifférent NBu_4ClO_4, la réaction électrochimique d'oxydation du ferrocène est alors la suivante :

$$F_c + NBu_4ClO_4 \rightarrow F_cClO_4 + NBu_4^+ + e^-,$$

l'expression du potentiel d'équilibre devient

$$E_{eq} = E_0' + 0,059 \log \frac{|NBu_4^+|}{|NBu_4ClO_4|} + 0,059 \log \frac{|F_cClO_4|}{|F_c|} \quad \text{à } 20^\circ C.$$

Expérimentalement, on ne peut atteindre que la valeur du potentiel E_0'' caractéristique du milieu solvant-électrolyte indifférent :

$$E_0'' = E_0' + 0,059 \log \frac{|NBu_4^+|}{|NBu_4ClO_4|}.$$

Cette valeur est obtenue par le tracé de courbes :

$$E_{eq} = f\left(\log \frac{|F_cClO_4|}{|F_c|}\right).$$

A partir de E''_0, la valeur du potentiel E'_0 caractéristique du couple F_cClO_4/F_c peut être déterminée quel que soit le cation associé à l'anion ClO_4^-. Considérons en effet les réactions de dissociation de F_cClO_4 et NBu_4ClO_4 :

$$F_cClO_4 \rightleftharpoons F_c^+ClO_4^- \rightleftharpoons F_c^+ + ClO_4^-$$
$$NBu_4ClO_4 \overset{K_S}{\rightleftharpoons} NBu_4^+ClO_4^- \overset{K_D}{\rightleftharpoons} NBu_4^+ + ClO_4^-,$$

à ces deux réactions, on associe une constante d'ionisation K_S et une constante de dissociation ionique K_D, définissant ainsi une constante de dissociation globale K_G seule accessible expérimentalement

$$K_G = K_S . K_D.$$

La concentration C_0 du perchlorate de tétrabutylammonium est très supérieure à celle du perchlorate de ferricinium. On peut donc considérer que la concentration des ions ClO_4^- libres est constante; un calcul simple [2] donne alors :

$$E'_0 = E''_0 - 0,059 \log \frac{\sqrt{K_{G(NBu_4ClO_4)}}}{\sqrt{C_0}}$$

et

$$E_0 = E''_0 + 0,059 \log \frac{\sqrt{Co\, K_{G(NBu_4ClO_4)}}}{K_{G(F_cClO_4)}}.$$

La comparaison des potentiels normaux de couples oxydo-réducteurs entre solvants quelconques, dissociants ou non, nécessite donc la connaissance des constantes de dissociation K_G.

1. Potentiels d'oxydoréduction du couple ferrocène-ferricinium dans le diméthoxy-1.2 éthane (DME) et le tétrahydrofuranne (THF). — Ces deux solvants sont aprotoniques et peu dissociants, de constantes diélectriques très voisines DME ($\varepsilon = 7,2$), THF ($\varepsilon = 7,4$) [3].

Le perchlorate de ferricinium est préparé au sein de la solution par oxydation du ferrocène par l'oxygène de l'air en milieu acide.

Dans le THF, J. C. Justice [4] a déterminé la valeur $K_{G(NBuClO_4)} = 10^{-6,2}$.

Dans le DME, quelques constantes de dissociation globales de perchlorates ont été déterminées [5]; elles sont comprises entre 10^{-4} et $10^{-5,2}$ ($K_{G(NBu_4ClO_4)} = 10^{-5,2}$).

Si on prend en première approximation la valeur $K_{G(F_cClO_4)} = 10^{-5}$ nous pouvons calculer les valeurs des potentiels d'oxydation du ferrocène dans le DME et le THF (tableau I).

Tableau I

Potentiels (V)	DME	THF
E''_0	−0,144 ± 0,005	−0,123 ± 0,005
E'_0	−0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
E_0	−0,03	−0,04

TABLEAU II

	DME	THF
$pK_{G(AgClO_4)}$	3,8 ± 0,2	3,4 ± 0,2
E''_0 (V)	0,10 ± 0,02	0,16 ± 0,03
E'_0 (V)	0,28 ± 0,02	0,37 ± 0,02
E_0 (V)	0,21 ± 0,02	0,21 ± 0,02

TABLEAU III

Solvant de référence	DME	THF
H_2O	−2,6	−2,4
DMF	+2,3	+2,5

Remarque. — Toutes les valeurs de potentiel sont rapportées à une électrode de comparaison constituée par le système $Ag\downarrow/AgClO_4$ 10^{-2} M, NBu_4ClO_4 10^{-1}-solvant considéré.

2. POTENTIELS D'OXYDATION DE L'ARGENT DANS LE DME ET LE THF. — Une étude identique réalisée dans le cas de l'oxydation de l'argent conduit aux résultats rassemblés dans le tableau II. E_0 représente le potentiel normal du couple $Ag\downarrow/Ag^+$, E'_0 le potentiel normal apparent $Ag\downarrow/AgClO_4$ et E''_0 le potentiel conditionnel obtenu expérimentalement. Les constantes de dissociation globales du perchlorate d'argent déterminées dans le DME ([5]) et le THF ([6]) sont exprimées sous forme de $pK_G = -\log K_G$.

3. APPLICATION A LA DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE SOLVATATION DE Ag^+. — Le coefficient de solvatation Γ_{Ag^+}, rapport de l'activité de Ag^+ dans le solvant de référence S_{Ref} à celle de Ag^+ dans le solvant étudié S peut être obtenu à partir des potentiels normaux selon l'hypothèse de Strehlow ([1]) :

$$\log \Gamma_{Ag^+}^{\frac{S}{S_{ref}}} = \frac{(\Delta E_0)_S - (\Delta E_0)_{S_{ref}}}{0,059}, \qquad \text{avec} \quad \Delta E_0 = E_{0\,Ag^+} - E_{0\,F_c}.$$

En choisissant le DME comme solvant de référence, nos valeurs expérimentales de $E_{0\,Ag^+}$ et E_{0F_c} permettent de calculer

$$\log \Gamma_{Ag^+}^{\frac{THF}{DME}} = +\,0,2.$$

La connaissance des potentiels E_0 dans le DME et le THF permet de comparer le comportement de l'argent dans différents solvants dissociants ou non.

Le tableau III rassemble les valeurs de $\log \Gamma_{Ag^+}$ obtenus dans le cas de deux solvants choisis comme référence : l'eau, solvant protonique disso-

ciant et le diméthylformamide (DMF) solvant aprotonique dissociant. Les valeurs ΔE_0 ont été calculées à l'aide des résultats obtenus par A. J. Parker [7].

Conclusion. — Dans les solvants peu dissociants, les méthodes expérimentales permettent d'atteindre un potentiel apparent d'oxydation du ferrocène et de l'argent. Le potentiel normal des couples F_c/F_c^+ et $Ag\downarrow/Ag^+$ peut être calculé en connaissant la valeur des constantes de dissociation des perchlorates F_cClO_4, $AgClO_4$, NBu_4ClO_4. La valeur du coefficient de solvatation de Ag^+ entre le DME et le THF semble confirmer la validité de l'hypothèse de Strehlow dans ces deux solvants si on considère que le cation Ag^+ doit s'y comporter de façon identique, compte tenu de la grande analogie de ces deux milieux.

Les potentiels normaux d'oxydation de l'argent comparés aux résultats obtenus par A. J. Parker [7] montrent que le cation Ag^+ est moins solvaté par le DME et le THF qu'il ne l'est par le diméthylformamide. Il semble être solvaté de façon analogue dans ces deux solvants, dans le méthanol, l'éthanol, le sulfolane et l'acétone. Par contre, sa solvatation par l'eau semble être plus importante.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) H. M. Koepp, H. Wendt et H. Strehlow, *Z. Electrochem.*, 64, 1960, p. 483.

(2) A. Caillet, *Thèse 3e cycle*, 1970.

(3) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(4) C. Treiner et J. C. Justice, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1364.

(5) G. Demange-Guérin et A. Caillet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 183.

(6) G. Faure, Résultats obtenus au laboratoire (non publiés).

(7) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp et W. G. Waghorne (à paraître).

Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés électriques et magnétiques de composés tels que le ferrimanganite de cuivre.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Tellier, Jacques Foct** et **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par méthodes physiques (diffraction X, détermination du moment magnétique moléculaire, mesures électriques et spectrométrie Mössbauer) permet d'attribuer la formule développée $[Fe^{3+}_{0,85}Cu^{+}_{0,15}]_A[Fe^{3+}_{0,15}Mn^{3+}_{0,85}Mn^{4+}_{0,15}Cu^{2+}_{0,85}]_BO^{2-}_4$ au ferrimanganite de cuivre refroidi lentement. $FeMnCuO_4$ est un semi-conducteur du type p ($\rho_{20} \simeq 100\ \Omega.cm$; coefficient Seebeck $\theta = 65\ \mu V/^oC$; énergie d'activation $\Delta E = 0,21$ eV entre 20 et 200°C).

La substitution d'ions trivalents aux ions ferriques du ferrite cuivrique a fait l'objet de plusieurs publications [(1) à (6)]. Kordes et Rottig (7) ont signalé l'existence du ferrimanganite de cuivre auquel Sinha [(8), (9)], attribue la structure inverse. Joubert (10) n'a pas détecté de phase ordonnée de ce spinelle et en conclut la présence d'ions Fe^{3+} sur les sites octéadriques. Le spinelle Mn_2CuO_4 a donné lieu à de nombreuses publications. De ces travaux, il ressort que l'état de valence du manganèse et du cuivre dans ces composés est étroitement lié aux conditions de préparation et aux traitements thermiques. La préparation de la série de ferrites substitués $Fe_{2(1-x)}Mn_{2x}CuO_4$ a donc été entreprise dans le but d'étudier les propriétés et les structures de ces composés. Nous nous proposons dans cette Note de présenter les propriétés physiques et la structure du spinelle $FeMnCuO_4$; l'étude générale de la solution solide sera développée dans une publication ultérieure.

La méthode de préparation a été la même pour tous les corps. La réaction de formation est conduite par voie sèche en calcinant à l'air les mélanges des oxydes de base. Les recuits, effectués au moufle électrique à 800°C sont arrêtés dès que les diagrammes de diffraction X et les températures du point de Curie des différents produits demeurent inchangés. Les propriétés physiques sont déterminées sur des échantillons refroidis lentement (20°C/h).

Les diagrammes de diffraction X sont obtenus avec la radiation K_α du molybdène. Les mesures électriques (conductivité et effet Seebeck) sont réalisées avec l'appareillage employé par Gleitzer et Zanne [(11), (12)] sur des barreaux préparés de la manière suivante : une masse d'environ 1 g de produit est intimement mélangée avec quelques gouttes d'une solution à 5 % de camphre dans du benzène, comprimée sous 12,5 t/cm², frittée à la température de préparation pendant 48 h (le frittage est précédé d'un recuit à 400°C). Les faces extrêmes du fritté sont argentées par déposition d'une fine pellicule de peinture à l'argent. Les spectres Mössbauer sont effectués

avec un appareil à accélération constante à la température ambiante. La source est du ^{57}Co dans une matrice de palladium. Les résultats expérimentaux relatifs au ferrimanganite de cuivre sont les suivants :

a (Å)	Température du point de Curie (°C)	Moment magnétique (μ_B)	ΔE (eV) T < 500°K	θ (μV/°C) T > 500°K	θ (μV/°C) T < 500°K
8,38................	220	1,28	0,21	0,32	65

L'étude de l'influence de la température sur l'effet Seebeck montre que ce composé est un semi-conducteur du type *p* dont le coefficient est sensiblement constant jusqu'à 200°C. θ diminue quand la température s'élève,

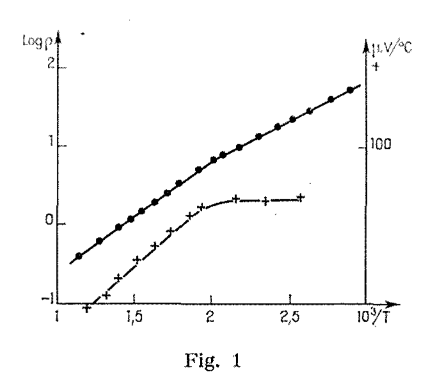


Fig. 1

puis s'annule vers 500°C et devient négatif au-delà. La variation de θ en fonction de 1/T permet d'attribuer au terme E_0 de l'équation donnée par Jonker et Van Houten [13] la valeur 0,10 eV.

La méthode de détermination des rapports d'intensité des raies de diffraction relatives aux plans 422 et 400 préconisée par Bertaut [14] permet de situer les ions sur les sites A et B. Les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} ayant une très nette préférence pour les sites octaédriques, la substitution d'ions manganèse aux ions ferriques du ferrite cuivrique entraîne le passage du cuivre de B en A. Le rapport expérimental I_{400}/I_{422} est égal à 1,61 : 15 % du cuivre se trouve en A.

Malgré une largeur de pic relativement importante : 0,50 mm/s, on peut identifier sur le spectre Mössbauer douze pics correspondant à deux classes d'environnement du fer, I et II. L'environnement I est le plus abondant, 85 %; il est caractérisé par un champ interne de 445 kOe. Le champ interne de l'environnement II est plus faible, 405 kOe. Les déplacements isomériques sont voisins et de l'ordre de 0,30 mm/s. Les environnements I et II sont respectivement attribués aux sites A et B : ces résultats concordent avec ceux de Evans [15] relatifs à Fe_2CuO_4.

Sinha et coll. [(16) (17)], expliquent les propriétés cristallographiques et électriques du manganite de cuivre en lui attribuant la formule $Cu^{+}[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$. Blasse (18) confirme l'hypothèse précédente en étudiant les propriétés magnétiques de spinelles contenant des ions Mn^{4+}. Verwey et coll. (19) montrent que les oxydes des métaux de transition à structure spinelle ont une faible résistivité si les ions M^{n+} et $M^{(n+1)+}$ sont présents simultanément dans des sites cristallins équivalents (sites octaédriques).

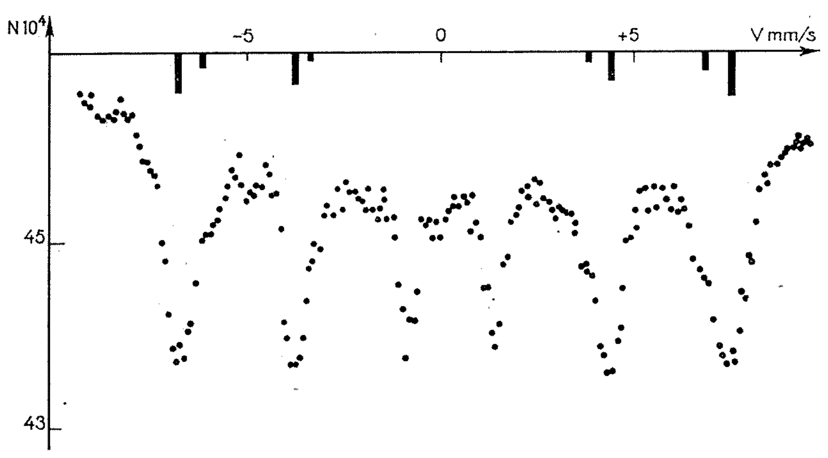


Fig. 2

L'examen de la variation de l'effet Seebeck en fonction du taux de substitution x montre que, pour $x \geq 0,4$, tous les termes de la solution solide $Fe_{2(1-x)}Mn_{2x}CuO_4$ sont des semi-conducteurs du type p. Ces composés possèdent à l'exception de celui correspondant à $x = 0,4$, une conductivité et une énergie d'activation (pour $T < 500°K$) du même ordre de température que celle de $FeMnCuO_4$. On peut valablement admettre que dans ce domaine de température la conductibilité de ces composés s'explique par la présence simultanée en B d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+}. Ces semi-conducteurs étant du type p, les ions Mn^{4+} sont minoritaires. La très nette préférence pour les sites octaédriques montrée par les ions Cu^{2+} dans de nombreux composés refroidis lentement et les conclusions résultant de l'étude des propriétés thermoélectriques des composés de formule générale $Fe_{2(1-x)}Mn_{2x}CuO_4$ permettent d'attribuer à $FeMnCuO_4$ la formule développée :

$$\underset{\text{Sites A}}{Fe^{3+}_{0,85}Cu^{+}_{0,15}} \qquad \underset{\text{Sites B}}{Fe^{3+}_{0,15}Mn^{4+}_{0,15}Mn^{3+}_{0,85}Cu^{2+}_{0,85}O^{2-}_4}$$

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.

(2) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
(3) G. Blasse, *Thèse*, Leyde, 1964; *Philips Res. Rep.*, suppl. n° 3, 1964.
(4) J. C. Tellier et M. Lenglet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 525.
(5) J. C. Tellier et M. Lenglet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 288.
(6) B. N. Naik et A. P. B. Sinha, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 7, 1969, p. 170.
(7) E. Kordes et E. Rottig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 34.
(8) P. P. Jogalekar et A. P. B. Sinha, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 5, 1967, p. 9.
(9) H. B. Mathur, A. P. B. Sinha et C. M. Yagnik, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 5, 1967, p. 155.
(10) J. C. Joubert, *Thèse*, Grenoble, 1965.
(11) C. Gleitzer et M. Zanne, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1601.
(12) M. Zanne, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1970.
(13) G. H. Jonker et S. Van Houten, *Halbleiterprobleme*, Band VI, 1961, p. 138.
(14) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
(15) B. J. Evans et S. Hafner, *J. Phys. Chem. Sol.*, 29, 1968, p. 1573.
(16) A. P. B. Sinha, N. R. Sanjana et A. B. Biswas, *J. Chem. Phys.*, 62, 1958, p. 191.
(17) C. D. Sabane, A. P. B. Sinha et A. B. Biswas, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 4, 1966, p. 187.
(18) G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 383.
(19) E. J. W. Verwey, P. B. Braun, E. W. Gorter, F. C. Romeijn et J. H. Van Santen, *Z. Phys. Chem.*, 198, 1951, p. 6.

Laboratoire de Chimie minérale
associé au C. N. R. S.,
Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle
et *Laboratoire de Travaux pratiques*
de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés intercalaires* K_xZrS_2. Note (*)
de MM. **Jean Rouxel, Joseph Cousseau** et **Luc Trichet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le disulfure ZrS_2 réagit avec les solutions de potassium dans l'ammoniac liquide pour mener à des phases K_xZrS_2 de type « intercalaire ». Pour $x = 1$, l'édifice $KZrS_2$ correspond à une coordinence sulfurée octaédrique de l'alcalin. Entre $0{,}71 > x > 0{,}42$, une autre phase se caractérise au contraire par une coordinence prismatique de l'alcalin. Pour les faibles teneurs en alcalin, $0{,}22 > x > 0{,}14$, un nouvel édifice correspond à l'occupation par l'alcalin d'une couche sur deux seulement des sites primitivement vides de la structure d'accueil.

Nous avons étudié de façon systématique le comportement du disulfure ZrS_2 en présence de solutions de potassium dans l'ammoniac liquide. Nous opérons à la température ordinaire en tubes scellés de pyrex comportant plusieurs branches et autorisant, par le jeu de gradients de température appropriés (+ 20°C, — 180°C), la séparation de l'ammoniac du produit formé et la préparation *in situ* d'échantillons pour spectres X. Les produits obtenus sont en effet extrêmement réactifs; ils sont détruits même par de très faibles concentrations de vapeur d'eau et d'oxygène.

Pour des concentrations mettant en œuvre l'alcalin dans un rapport $K/ZrS_2 \leqq 1$, la décoloration de la solution est très rapide (5 mn au maximum). Il n'a jamais été observé de formation d'amidure KNH_2 (cette formation est d'ailleurs très lente dans ces conditions en l'absence de catalyseur). La totalité de l'alcalin se retrouve sous la forme de phases K_xZrS_2, qui se succèdent de la façon suivante en fonction des concentrations décroissantes en alcalin :

— une première phase, bleu sombre, correspond à $x = 1$, soit $KZrS_2$;

— une seconde, bleu sombre également, s'étend sur la plage de compositions K_xZrS_2 caractérisée par $0{,}71 > x > 0{,}42$;

— une troisième enfin, de couleur marron, se manifeste pour

$$0{,}14 < x < 0{,}22.$$

Toutes ces phases présentent des diagrammes X originaux. Les limites en ont été fixées à partir de l'évolution constatée des paramètres en fonction de la composition (*fig.* 1). Tous les échantillons ont par ailleurs été analysés chimiquement.

Les spectres X dérivent dans tous les cas de celui de ZrS_2 par exaltation et triplement du paramètre c et très faible modification de a : ceci suggère l'occupation par l'alcalin de positions entre feuillets successifs ZrS_2. Pour fixer ces positions ainsi que la coordinence prise par l'alcalin, nous avons procédé à une étude structurale. Le type de coordinence de l'alcalin

dans ces édifices se traduit clairement par la présence ou l'absence systématique de raies de diffraction X attachées à certains plans réticulaires « sensibles » [1]. $KZrS_2$ appartient au groupe spatial $R_{\bar{3}m}$. En indexation hexagonale, les paramètres valent $a = (3,719 \pm 0,004)$ Å et $c = (22,23 \pm 0,03)$ Å. L'édifice est du type $NaHF_2$, c'est-à-dire que le potassium occupe les sites octaédriques entre feuillets ZrS_2, sa disposition ne se retrouvant identique à elle-même que toutes les trois couches.

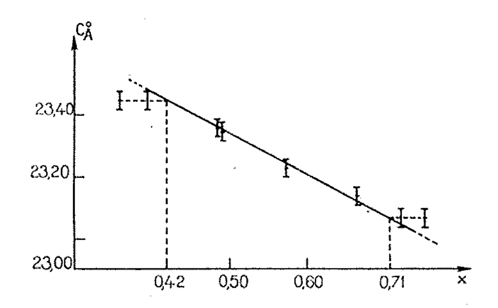


Fig. 1. — Variation du paramètre c de la phase I b.

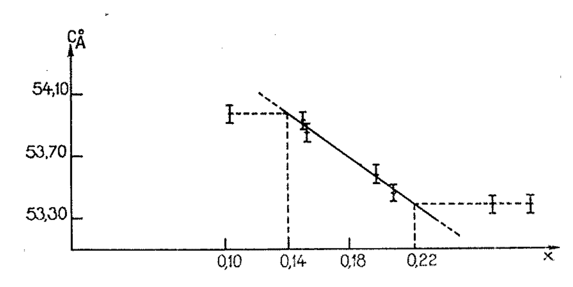


Fig. 1 *bis*. — Variation du paramètre c de la phase II.

La deuxième phase présente le même phénomène de triplement du paramètre c et de conservation de a : pour la composition $K_{0,71}ZrS_2$, nous trouvons $c = (23,06 \pm 0,03)$ Å et $a = (3,644 \pm 0,004)$ Å. Le groupe d'espace, R_{3m}, correspond cette fois à une coordinence prismatique de l'alcalin, traduisant un glissement de certains feuillets sulfurés les uns par rapport aux autres. Si on représente par $(AB)_n$ la succession des feuillets sulfurés dans l'édifice CdI_2 de ZrS_2, cette succession devient $(ABC\ ABC)_n$ dans $KZrS_2$ et $(AA\ BB\ CC)_n$ dans $K_{0,71}ZrS_2$. La figure 2 rend compte d'une coupe structurale $1\ 1\ \bar{2}\ 0$ et la succession des feuillets sulfurés et des couches métalliques. Nous désignons ces deux phases par I a et I b, car elles correspondent à la présence d'alcalin dans toutes les couches disponibles de la structure d'accueil.

La dernière phase ($0,14 < x < 0,22$) est au contraire une phase II dans la nomenclature que nous avons proposée pour les composés intercalaires ([1]) : le potassium n'occupe plus qu'une sur deux des couches de site primitivement vides de ZrS_2. La disposition ne se retrouve identique à elle-même que toutes les trois couches occupées et rend compte du paramètre c qui correspond sensiblement à six fois celui de ZrS_2, compte tenu de l'exaltation due à trois couches de potassium. Nous avons pour $K_{0,22}ZrS_2$, $c = (53,37 \pm 0,06)$ Å et $a = (3,637 \pm 0,004)$ Å. Le mauvais état de cristal-

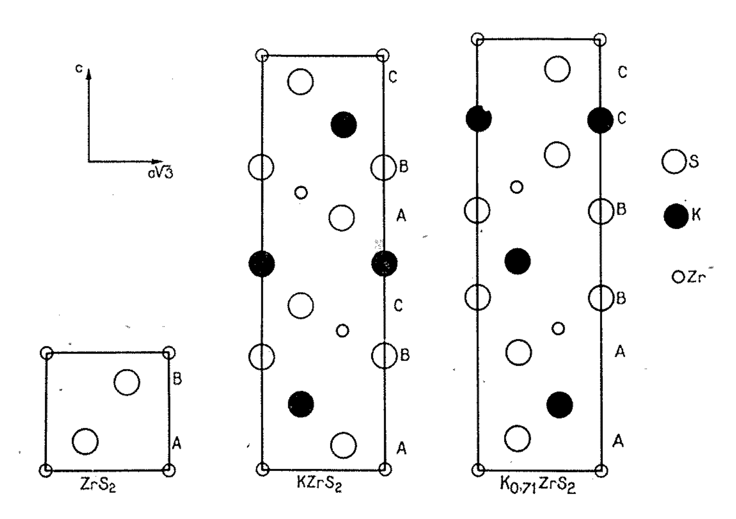


Fig. 2. — Section des mailles hexagonales par des plans $1 1 \bar{2} 0$.

lisation de cette phase nous a jusqu'à présent interdit toute détermination structurale et, en particulier, nous ne connaissons pas la coordinence prise par l'alcalin.

Entre les phases I *a* et I *b* existe, pour la valeur médiane $K_{0,86}ZrS_2$, une autre phase que nous n'avons pas introduite avant pour la clarté de l'exposé. Nous l'appelons I *ab*. Il est possible qu'il s'agisse d'un polytype des deux autres ainsi que le suggèrent les remarques suivantes :

— Les deux types de coordinence semblent se manifester simultanément pour l'alcalin;

— Les spectres de poudre sont effectivement indexables avec un paramètre c que l'on peut calculer en admettant une succession de feuillets « prismatiques » et « octaédriques » pour l'alcalin.

Mais la valeur élevée des paramètres, $c = (67,88 \pm 0,10)$ Å; et $a = (3,670 \pm 0,005)$ Å, ne nous permet pas de conclure en toute certitude, d'autant plus que l'on peut envisager dans le processus de glissement des

feuillets sulfurés lors du passage octaédrique-prismatique (glissement bidimensionnel, un état intermédiaire (glissement unidimensionnel) qui mènerait à un nouvel environnement.

Ces phases sont des paramagnétiques de Pauli. Deux facteurs agissant contradictoirement rendent compte de la variation des paramètres :

— un facteur géométrique, lié à la taille de l'inséré;

— un facteur électrique entre couches M^+ et feuillets globalement ionisés $(ZrS_2)^-$.

Une phase de type prismatique est relativement peu compacte et correspond à une coordinence lâche de l'alcalin. Le facteur géométrique exerce son effet maximal dès les plus faibles teneurs en alcalin et la place disponible entre feuillets sulfurés autorise la présence de quantités croissantes d'alcalin sans exaltation supplémentaire. Le facteur électrique joue alors un rôle prédominant : son effet croît avec la quantité d'alcalin inséré et rend compte de la contraction apparemment anormale de c lorsque x augmente. Il en résulte simultanément un écrasement des feuillets et une augmentation de a (*fig.* 1).

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) J. Rouxel et M. Danot, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

Laboratoire de Chimie minérale A,
Faculté des Sciences
de Nantes,
B. P. nº 1044, 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude optique de* $SrCrF_4$ *et* $SrCuF_4$. Note (*)

de MM. **Denis Dumora**, **Claude Fouassier**, **Regnault von der Mühll**, **Jean Ravez** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Les spectres d'absorption des phases $SrCrF_4$ et $SrCuF_4$, dont le réseau cristallin correspond à une surstructure de la fluorine, montrent pour les ions Cr^{2+} et Cu^{2+} un environnement carré. Celui-ci, courant dans le cas du cuivre, est inhabituel pour le chrome.

L'étude radiocristallographique des systèmes MF_2-TF_2 (M = Ca, Sr et T = Cr, Cu) avait permis de mettre en évidence quatre phases de formule MTF_4 isotypes et de symétrie quadratique [(1), (2)]. R. von der Mühll, D. Dumora, J. Ravez et P. Hagenmuller avaient déterminé la structure

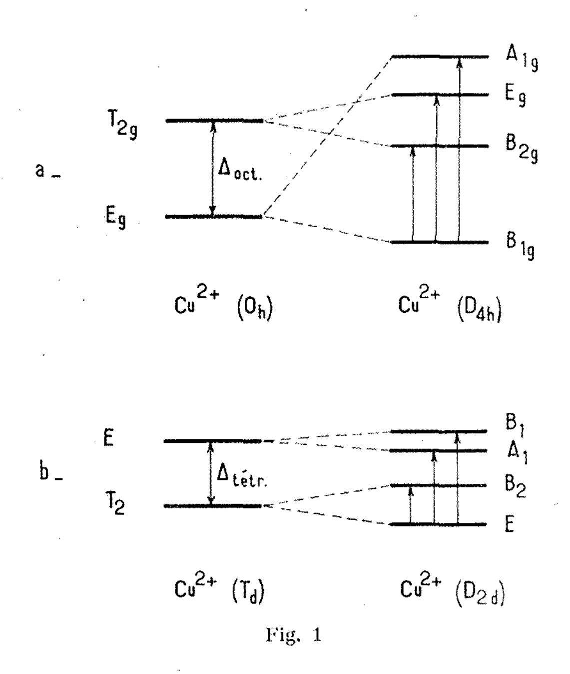


Fig. 1

cristalline de $SrCrF_4$ qui était de type fluorine ordonnée (3). Les cations occupaient les positions idéales (4 *c*) (0, 1/2, 1/4) et (4 *b*) (0, 0, 0) au sein d'une double maille fluorine, mais le sous-réseau anionique était fortement distordu. Alors que le polyèdre de coordination du strontium était pratiquement un cube, celui proposé pour le chrome divalent était un tétraèdre déformé.

Récemment H. G. von Schnering, B. Kolloch et A. Kolodziejczyk ont précisé les structures cristallines des phases $CaCuF_4$ et $SrCuF_4$ ([4]). L'ordre cationique est identique à celui que nous avions signalé dans $SrCrF_4$, mais les atomes de strontium et de cuivre subissent une translation de 1/2 suivant l'axe O y, passant de (4 c) et (4 b) à (4 a) (0, 0, 1/4) et (4 d) (0, 1/2, 0); celle-ci modifie l'environnement du cuivre qui de tétraédrique devient plan

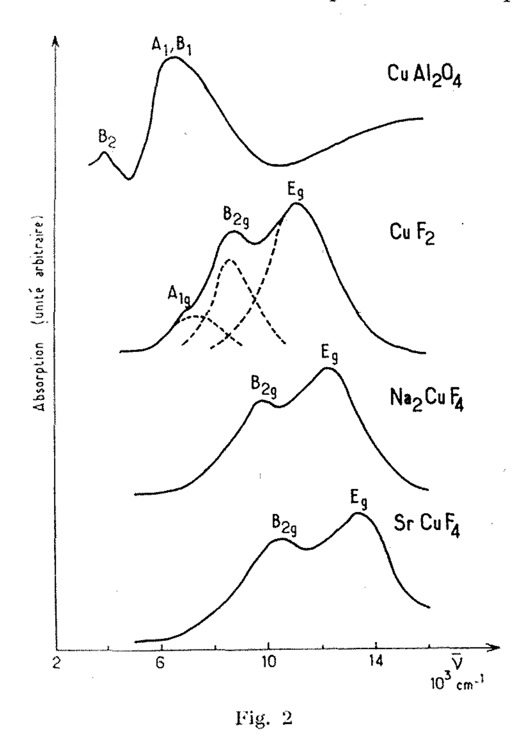


Fig. 2

carré. L'affinement de ces positions atomiques pour $SrCrF_4$ donne un facteur de reliabilité R = 0,0813. L'écart entre cette valeur et celle que nous avions obtenue (R = 0,0843) est très faible. Le test de W. C. Hamilton relatif aux deux facteurs de reliabilité ne permet pas de trancher ([5]). L'argumentation de H. G. von Schnering et coll. porte surtout sur l'écart entre les facteurs de reliabilité partiels relatifs aux taches de diffraction hkl telles que $l = 2n + 1$, dont la contribution aux facteurs de structure est due aux seuls atomes de fluor. Dans le cas de $SrCrF_4$, il existe 18 taches de diffraction pour lesquelles $l = 2n + 1$: dans la première hypothèse $R_{(l=2n+1)}$ est égal à 0,205, dans la seconde il est de 0,183. L'écart est faible : pour pouvoir trancher définitivement nous avons entrepris une étude des spectres d'absorption optique en vue de déterminer la symétrie des polyèdres de coordination des ions Cr^{2+} et Cu^{2+} dans ces phases.

Le passage d'un octaèdre de symétrie O_h à un carré conduit au groupe D_{4h}. La dégénérescence des deux groupes d'orbitales E_g et T_{2g} est levée. Dans le cas d'un ion d^9 (Cu^{2+}) le niveau fondamental E_g donne naissance aux deux niveaux A_{1g} et B_{1g} et le niveau T_{2g} se scinde en B_{2g} et E_g (*fig.* 1 *a*) (pour Cu^{2+} $\Delta_{oct} \simeq 9\,000$ cm^{-1}); on peut prévoir trois bandes d'absorption correspondant à des transitions entre le niveau fondamental B_{1g} et les trois niveaux excités.

La déformation d'un tétraèdre de symétrie T_d par allongement suivant un axe $\bar{4}$ conduit au groupe D_{2d}. Pour un ion d^9 les niveaux T_2 et E se

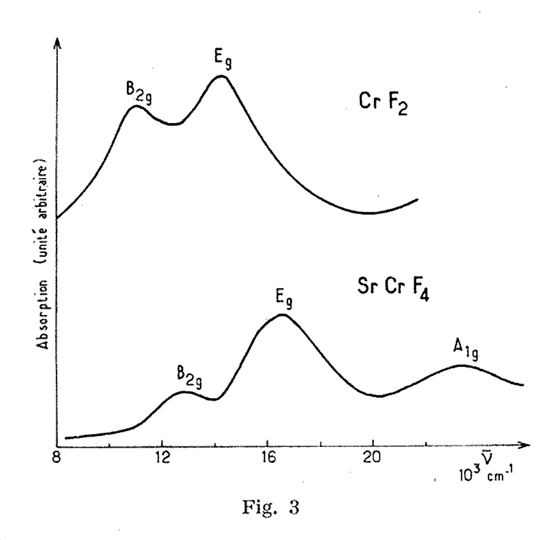


Fig. 3

scindent alors en E et B_2 d'une part et A_1 et B_1 d'autre part (*fig.* 1 *b*) (pour Cu^{2+} $\Delta_{tétra} \simeq 4\,500$ cm^{-1}). Dans ce cas nous pouvons également prévoir trois bandes d'absorption, mais de fréquence différente.

La figure 2 permet de comparer les spectres d'absorption de $CuAl_2O_4$, CuF_2, Na_2CuF_4 et $SrCuF_4$. $CuAl_2O_4$ est un spinelle normal dans lequel le cuivre est en site tétraédrique : nous observons deux bandes d'absorption, l'une faible à 3 900 cm^{-1} ($E \rightarrow B_2$), l'autre intense à 6 000 cm^{-1} ($E \rightarrow A_1$ et $E \rightarrow B_1$) [6]. CuF_2 et Na_2CuF_4 comportent des octaèdres $(CuF_6)^{4-}$ déformés : nous observons deux bandes fortes ($B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ et $B_{1g} \rightarrow E_g$) et une bande plus faible ($B_{1g} \rightarrow A_{1g}$), plus ou moins masquée par les deux autres. Les nombres d'onde $\bar{\nu}$ des deux bandes intenses augmentent avec la déformation de l'octaèdre. Pour CuF_2 cette déformation est faible et nous observons ces bandes à 8 800 cm^{-1} ($B_{1g} \rightarrow B_{2g}$) et 11 350 cm^{-1} ($B_{1g} \rightarrow E_g$); pour Na_2CuF_4 la déformation est plus importante, les bandes se situent à 9 550 et 12 200 cm^{-1} [7]. Le spectre de $SrCuF_4$ est voisin de ces derniers : les bandes observées à 10 400 cm^{-1} ($B_{1g} \rightarrow B_{2g}$) est 13 500 cm^{-1}

($B_{1g} \rightarrow E_g$) sont déplacées vers $\bar{\nu}$ croissant. Le spectre obtenu exclut l'hypothèse d'un environnement tétraédique : les bandes d'absorption devrait en effet se situer dans le rouge ou le proche infrarouge. L'hypothèse d'un carré $(CuF_4)^{2-}$ considéré comme cas limite d'un octaèdre allongé est confirmée en revanche.

Les spectres des fluorures de chrome divalent ressemblent beaucoup à ceux des fluorures de cuivre, les transitions exigeant toutefois des énergies plus élevées. Le spectre de $SrCrF_4$ étudié sur monocristal préparé par la méthode de Bridgman par J. C. Launay contient les trois bandes attendues pour un environnement plan carré (*fig.* 3). Les nombres d'onde des deux bandes intenses de $SrCrF_4$ ($B_{1g} \rightarrow B_{2g}$: 12 760 cm^{-1} et $B_{1g} \rightarrow E_g$: 16 650 cm^{-1}) sont supérieurs à ceux de CrF_2 (10 950 cm^{-1} et 14 300 cm^{-1}), résultat qui implique une forte déformation des octaèdres $(CrF_6)^{4-}$.

Les études structurales entreprises sur $SrCrF_4$ et $SrCuF_4$ ont montré que ces phases comportaient un sous-réseau cationique de type CaF_2 ordonné, mais un doute subsistait quant à l'environnement fluoré du chrome ou du cuivre. Une étude optique a permis de lever cette ambiguïté : les polyèdres de coordination de Cr^{2+} et de Cu^{2+} sont des carrés. Si cette coordinence est assez courante pour les composés du cuivre + II, elle est exceptionnelle en revanche pour l'ion Cr^{2+}, la seule connue jusqu'ici de ce type était celle du complexe chrome-phthalocyanine [8].

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) D. Dumora et J. Ravez, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 337.

(2) D. Dumora et J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1301.

(3) R. von der Mühll, D. Dumora, J. Ravez et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 262.

(4) H. G. von Schnering, B. Kolloch et A. Kolodziejczyk, *Angew. Chem.* (sous presse).

(5) W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 502.

(6) D. Reinen, *Structure and Bonding*, 7, 1970, Springer Verlag, p. 114.

(7) D. Oelkrug, *Z. physik. Chem.*, 56, 1967, p. 325.

(8) J. A. Elvidge et A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1257.

Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de dérivés-1.2 dichlorés obtenus par décomposition thermique de sels d'iminium.* Note (*) de MM. **Serge Masson** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique des sels d'iminium, formés par action du réactif de Vilsmeier (diméthylformamide, chlorure de thionyle) sur l'époxy-1.2 cyclohexane et l'époxy-1.2 cyclopentane ou par action du chlore dans le diméthylformamide sur le cyclohexène, le cyclopentène et les butènes-2 *cis* et *trans*, est stéréosélective et permet d'obtenir les dérivés de *cis* addition du chlore sur les alcènes correspondants.

W. Ziegenbein et K. H. Hornung [1] ont montré que l'action du réactif de Vilsmeier (diméthylformamide et $COCl_2$, $SOCl_2$ ou $POCl_3$) sur les époxydes conduit à un complexe (sel d'iminium) qui donne, par décomposition thermique, un dérivé dichloré.

Dans le but d'étudier la stéréochimie des composés obtenus par ce procédé, nous avons fait agir le réactif de Vilsmeier (DMF, $SOCl_2$) sur l'époxy-1.2 cyclohexane et l'époxy-1.2 cyclopentane dans le tétrachlorure de carbone. La décomposition thermique des sels obtenus nous a conduits sélectivement et respectivement aux dichloro-1.2 cyclohexane et cyclopentane *cis*.

O + [H—C⁺(OSOCl)—N(CH₃)₂ ⟷ H—C(OSOCl)=N⁺(CH₃)₂] Cl⁻

−SO₂ ↓

(1-O—C(H)=N⁺(CH₃)₂ Cl⁻, 2-Cl) ⟶ (Cl, Cl) + (CH₃)₂NCHO

cis dichlorocyclohexane

A de Roocker et P. de Radzitzky [2] ont mis récemment en évidence la formation de chlorures d'iminium, analogues à ceux obtenus à partir des époxydes, lorsqu'on fait agir le chlore sur les alcènes dans le diméthylformamide. La décomposition thermique de ces sels conduit également à des dérivés dichlorés. En particulier, ces auteurs obtiennent à partir du cyclohexène et sans isoler le chlorure d'iminium intermédiaire, un mélange des isomères *cis* et *trans* du dichloro-1.2 cyclohexane (*trans* : 63 %; *cis* : 37 %).

La décomposition thermique du sel obtenu à partir de l'époxy-1.2 cyclohexane ne conduisant qu'au dérivé *cis* dichloré, nous avons pensé que dans le cas présent l'isomère *trans* provenait de l'addition directe du chlore sur le cyclohexène (qui peut avoir lieu concurremment avec la formation du sel d'iminium).

Nous avons vérifié cette hypothèse en isolant par filtration les cristaux de chlorure d'iminium formé (Rdt 50 %). Par décomposition thermique de ce sel, on obtient sélectivement le *cis* dichloro-1.2 cyclohexane. Le filtrat contient l'isomère *trans* dichloré. Un résultat analogue est observé à partir du cyclopentène. L'analyse par CPV des produits bruts issus de la décomposition thermique montre qu'ils contiennent 2 à 5 % de dérivé *trans* dichloré et 5 à 8 % de *trans*-chlorhydrine. Cette méthode reste cependant plus rapide et plus sélective que celle habituellement utilisée pour la préparation des *cis* dichloro-1.2 cyclohexane et cyclopentane (action du chlorure de thionyle sur la *trans*-chlorhydrine) [(3), (4), (5)].

Nous avons également étudié l'action du chlore dans le diméthylformamide sur les butènes-2 *cis* et *trans* à — 30°. L'isolement et la décomposition thermique des sels formés avec des rendement de 65 à 70 % conduisent respectivement aux dérivés d'addition *cis* : méso-dichloro-2.3 butane à partir du butène-2 *cis* et thréo-dichloro-2.3 butane dans le cas du butène-2 *trans*.

Dans les deux types de réaction (à partir des époxydes et des alcènes) on a vraisemblablement formation d'un sel d'iminium résultant d'une *trans* addition : ouverture de l'époxyde dans le premier cas et addition par l'intermédiaire d'un ion chloronium dans le second (schéma ci-dessous) suivie d'une décomposition thermique stéréosélective (inversion de configuration du carbone 1).

+ Cl^+ → + Cl^- → dichloré trans

↓ $(CH_3)_2NCHO$

Cl^- ... $N(CH_3)_2$ → Δ → dichloré cis

Les sels d'iminium préparés selon (2) sont précipités par l'éther anhydre essorés rapidement, et décomposés par chauffage au bain d'huile à 130°. On opère sous pression réduite afin de distiller les produits de décomposition dès leur formation. Le distillat est repris par l'éther, lavé à l'eau, séché et

rectifié après élimination du solvant. Dans les cas étudiés les dérivés dichlorés de *cis* addition sont isolés avec les rendements de 25 à 30 % par rapport à l'éthylénique de départ. Ils ont été identifiés par comparaison avec des échantillons préparés suivant les méthodes décrites [(3), (5), (6)].

La formation du sel d'iminium est favorisée par une grande dilution de la solution de l'éthylénique dans le diméthylformamide :

Cyclohexène (nombre de moles)	DMF (nombre de moles)	Sel d'iminium (*) (%)	*Trans* dichloré (%)
0,01	0,1	80	20
0,01	0,25	88	12
0,01	0,5	94	6

(*) Ces réactions sont effectuées à 0° et par action du chlore gazeux. Les pourcentages sont déterminés par CPV sur colonne de silicone « SE 30 » à 140°, le sel d'iminium étant dosé sous forme de formiate de chloro-2 cyclohexyle après traitement par l'eau (2) et extraction au chloroforme du mélange réactionnel.

Le dichlorure d'iodobenzène peut être utilisé comme agent chlorant à froid dans la diméthylformamide et conduit également aux sels d'iminium avec de bons rendements.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) W. Ziegenbein et K. H. Hornung, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2976.
(2) A. de Roocker, P. de Radzitzky, *Bull. Soc. chim. Belges*, 79, 1970, p. 531-542.
(3) Ben Carrol, D. G. Kubler, H. W. Davis et A. M. Whaley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5382-5383.
(4) H. C. Stevens et O. Grummit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4876-4879.
(5) G. A. Russell et Akihito Ito, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2983-2988.
(6) H. J. Lucas et C. W. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2541.

Département de Chimie,
Université de Caen,
ERA 171,
esplanade de la Paix,
14-Caen,
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction de Prins entre des alcools β-éthyléniques et des aldéhydes. Synthèse de tétrahydropyrannols-4.* Note (*) de MM. **René Gelin**, **Robert Henry** et Mme **Suzanne Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les alcools β-éthyléniques secondaires et tertiaires subissent en milieu acide une réaction de coupure en alcène et composé carbonylé qui entrent en compétition dans la réaction de Prins pour donner des tétrahydropyrannols-4 diversement substitués en 2 et 6.

La condensation, en milieu acide, d'un aldéhyde et d'un alcool β-éthylénique conduit à des tétrahydropyrannols-4 :

$$\underset{\mathbf{1}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)(R_1)(R_2)} + \underset{\mathbf{2}}{R_3{-}CHO} \xrightarrow{H^+} \mathbf{3}$$

(3 : tétrahydropyranne portant OH en 4, R_3 en 2, R_1 et R_2 en 6)

Cette réaction de Prins a été étudiée avec le butène-4 ol-1 [1], le méthyl-4 pentène-4 ol-2 [[2], [3]] et divers aldéhydes ou cétones.

Dans le but de synthétiser des tétrahydropyrannols-4 diversement substitués en 2 et 6, nous avons condensé les alcools β-éthyléniques **1** primaire, secondaire ($R_1 = CH_3$, $R_2 = H$), tertiaires ($R_1 = R_2 = CH_3$; $R_1 = CH_3$, $R_2 = t\,Bu$) sur des aldéhydes ($R_3 = H$, CH_3, $t\,Bu$). A côté des tétrahydropyrannols **3** normalement attendus, nous avons obtenu d'autres tétrahydropyrannols (tableau) dont la présence ne peut s'expliquer que par une réaction de dégradation des alcolos β-éthyléniques **1** en propène et composé carbonylé **5** (rétro Prins) :

$$\underset{\mathbf{1}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)(R_1)(R_2)} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3{-}CH{=}CH_2 + \underset{\mathbf{5}}{R_1{-}CO{-}R_2}$$

Une telle réaction de dégradation a été mise en évidence, thermiquement par Agami [4] et au cours de la déshydratation en milieu acide du méthyl-2 pentanediol-2.4 [2] et du diméthyl-2.4 pentanediol-2.4 [5].

L'aldéhyde **2** mis en œuvre réagit sur le propène pour donner un nouvel alcool **4** ; cet alcool **4** a été mis en évidence dans les mélanges réactionnels :

$$\underset{\mathbf{2}}{R_3{-}CHO} + CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{R_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}$$

TABLEAU

I	II	III	IV
Aldéhyde 2. H—CHO			
OH; O	60 %: OH; O, Me — 40 %: OH; Me, O, Me	41 %: OH; O — 59 %: OH; O, Me, Me	43 %: OH; O — 57 %: OH; O, Me, *t*Bu
Aldéhyde 2. Me—CHO			
OH; O, Me	OH; Me, O, Me	50 %: OH; Me, O, Me — 50 %: OH; Me, O, Me, Me	50 %: OH; Me, O, Me — 50 %: OH; Me, O, Me, *t*Bu
Aldéhyde 2. *t*Bu—CHO			
OH; O, *t*Bu (*)	37 %: OH; Me, O, Me — 50 %: OH; Me, O, *t*Bu — 13 %: OH; *t*Bu, O, *t*Bu	OH; *t*Bu, O, *t*Bu	—

Alcool **1** :

I $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH$;

II $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(OH){-}Me$;

III $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(Me)(OH){-}Me$;

IV $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(tBu)(OH){-}Me$.

(*) A côté de tétrahydropyrannol-4 et de ditertiobutyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 (moins de 5 %).

Les alcools **1** et **4** pourront réagir compétitivement, soit avec l'aldéhyde **1** mis en œuvre, soit avec le composé carbonylé **5** formé dans la réaction de dégradation.

L'examen du tableau montre que l'alcool primaire ne subit pratiquement pas de coupure, un seul tétrahydropyrannol-4 est obtenu. L'alcool secondaire donne naissance à de l'acétaldéhyde qui entre en compétition avec le formol ou avec l'aldéhyde pivalique. Dans la compétition formol/acétaldéhyde, c'est ce dernier qui se montre le plus réactif. Ce fait a été confirmé en soumettant le butène 3 ol-1 à l'action conjuguée du formol et de l'acétaldéhyde : le méthyl-2 tétrahydropyrannol-4 se forme seul. Dans la compétition acétaldéhyde/aldéhyde pivalique avec les alcools secondaires **1** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = H$) et **4** ($R_3 = t\,Bu$) ces deux aldéhydes montrent des réactivités voisines.

Les alcools tertiaires conduisent par rétro Prins à des cétones qui ne sont pas réactives sur le propène ou les alcools initiaux **1**, dans les conditions opératoires. Il y a seulement compétition entre les alcools **1** et **4** et l'aldéhyde **2** mis en œuvre. Dans le cas de l'aldéhyde pivalique cette compétition se fait entre un alcool tertiaire **1** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = t\,Bu$) et un alcool secondaire **4** ($R_3 = t\,Bu$), l'alcool secondaire seul entre en réaction.

Le mode opératoire de la condensation est celui de Hanschke [1]. La fraction correspondant aux tétrahydropyrannols-4 ($É_{20}$ 80-120°) a été seule étudiée jusqu'ici. Les composants de cette fraction ont été séparés par CPV, l'identification des tétrahydropyrannols a été faite par infrarouge et RMN, les analyses sont correctes. Les tétrahydropyrannols-4 monosubstitués en 2 ou disubstitués en 2 et 6 ont leurs substituants alkyles et hydroxyle en position *cis*-équatoriale.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) E. Hanschke, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1053.
(2) S. A. Ballard, R. T. Holm et P. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5734.
(3) J. H. P. Tyman et B. J. Willis, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4507.
(4) C. Agami, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 33.
(5) J. English et F. V. Brutcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4279.

Département de Chimie organique,
Institut National
des Sciences appliquées,
Laboratoire de Chimie organique,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques aspects de la chimie des acétals de cyclopropanones.* Note (*) de M. **Gérard Giusti**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude des propriétés chimiques des 4.7-dioxaspiro-2.4 heptane a permis de montrer que ces derniers réagissent avec ouverture des cycles dioxolanne et cyclopropanique. La réaction mise en évidence peut s'écrire :

$$(R_1)(R_2)C\!-\!C(R_3)(R_4)\ \text{[cyclopropane spiro-lié à } >C(OCH_2)_2] + Y\text{—}X \rightarrow Y\text{—}C(R_3)(R_4)\text{—}C(R_1)(R_2)\text{—}C(=O)\text{—}OCH_2CH_2X$$

On a constaté de plus que la coupure du cycle cyclopropanique se fait toujours entre le carbone porteur du groupement dioxolanne et l'atome de carbone le moins substitué.

Nous avons montré ([1]) que les acétals de cyclopropanones du type 4.7-dioxaspiro-2.4 heptane étaient facilement obtenus par l'action des acétals α, α'-dibromés sur les métaux tels que le magnésium ou le zinc en milieu tétrahydrofuranne ou hexaméthylphosphotriamide.

$$(R_1)(R_2)(Br)C\text{—}C(OCH_2CH_2O)\text{—}C(Br)(R_3)(R_4) + M \xrightarrow[\text{ou HMPT}]{\text{THF}} (R_1)(R_2)C\!-\!C(R_3)(R_4)\ \text{[cyclopropane spiro-lié à } >C(O\text{—}CH_2)_2]$$

Quoiqu'un certain nombre d'acétals de cyclopropanones généralement du type dialcoxy soient connus [([2]) à ([5])], ce type de composés reste cependant peu étudié et leurs propriétés chimiques n'ont pratiquement fait l'objet d'aucun résultat ([4]). Non seulement les 4.7-dioxaspiro-2.4 heptane que nous avons préparés ne sont pas décrits mais leurs structures comportent un cycle dioxolanne en plus du cycle cyclopropanique. Il était donc intéressant de savoir si ces composés présentaient une certaine analogie avec leurs homologues saturés et d'étudier l'influence réciproque de ces deux cycles.

Nous avons constaté la très grande réactivité des acétals de cyclopropanones et nous avons pu montrer qu'ils réagissent non seulement avec coupure du cycle cyclopropanique mais en même temps par l'intermédiaire

TABLEAU. — (*) Les rendements ont été déterminés par résonance magnétique nucléaire.

R	Y—X	Produits obtenus	É (°C/mm Hg)	n_D^t	Rdt %
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	H—Cl	$CH_3—CH_2—C(=O)—OCH_2CH_2Cl$	$62/_{15}$	$1,4291/_{21}$	90
$R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$	H—Cl	$(CH_3)_2CH—C(=O)OCH_2CH_2Cl$	$65/_{15}$	$1,4270/_{21,5}$	93
$R_1 = C_6H_{13}$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$	H—Cl	$C_6H_{13}(CH_3)CH—C(=O)OCH_2CH_2Cl$	$73/_{0,02}$	$1,4381/_{21,5}$	90
$R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = H$	H—Cl	$CH_3—CH_2(CH_3)C(H)—C(=O)OCH_2CH_2Cl$	$78/_{16}$	$1,4296/_{21}$	90
$R_1 = \Phi$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$	H—Cl	$CH_3—C(\Phi)(H)—C(=O)—OCH_2CH_2Cl$ (*)	$105/_{0,01}$	$1,5128/_{22}$	34
		$\Phi—CH_2CH_2—C(=O)—OCH_2CH_2Cl$ (*)	–	–	66
$R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = H$	H—Br	$CH_3—C(CH_2—CH_3)(H)—C(=O)—OCH_2CH_2Br$	$60/_{1,5}$	$1,4468/_{20}$	90
$R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = H$	$H—O—C(=O)—H$	$(CH_3)_3—C—C(=O)OCH_2CH_2O—C(=O)—H$	$43/_{0,1}$	$1,4186/_{16,5}$	65
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	$H—O—C(=O)—C_2H_5$	$(CH_3—CH_2—C(=O)—O—CH_2—)_2$	$70/_{0,2}$	$1,4201/_{19}$	83
$R_1 = C_2H_5$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$	$H—O—C(=O)—C_2H_5$	$C_2H_5(CH_3)C(H)—C(=O)—OCH_2CH_2—O—C(=O)—C_2H_5$	$68/_{0,1}$	$1,4220/_{20}$	85

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 273 (19 juillet 1971)

R	Y—X	Produits obtenus	É (°C/mm Hg)	n_D^t	Rdt %
$R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$	$H—O—C(=O)—CHCl_2$	$(CH_3)_2CH—C(=O)—OCH_2CH_2O—C(=O)—CHCl_2$	$85/_{0,05}$	$1,4512/_{20}$	90
$R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$	Cl—OH en solution aqueuse à 5°	$ClCH_2—C(CH_3)(H)—C(=O)—OCH_2CH_2OH$	$74/_{0,01}$	$1,4553/_{24}$	88
$R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = R_4 = H$	H—O Φ 24 h à 110°	$CH_3—C(CH_2CH_3)(H)—C(=O)OCH_2CH_2O—Φ$	$94/_{0,01}$	$1,4897/_{23}$	61
$R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$	$H—SC_4H_9$ 24 h, 180° sous pression	$CH_3—C(CH_3)(H)—C(=O)—OCH_2CH_2SC_4H_9$	$64/_{0,01}$	$1,4570/_{24}$	90
$R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = R_4 = H$	$CH_3—C(=O)—Cl$ à reflux : 48 h	$CH_3—C(=O)—(CH(CH_3))_2—C(=O)—OCH_2CH_2Cl$	$76/_{13}$	$1,4268/_{23,5}$	50
$R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = R_4 = H$	$Φ—C(=O)—Cl$ 140° pendant 12 h	$Φ—C(=O)—(CH(CH_3))_2—C(=O)—OCH_2CH_2Cl$	$140\text{-}150/_{0,01}$	$1,5455/_{23}$	50
$R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = H$	H—OH SO_4Fe à ébullition	$(CH_3)_3—C(=O)—OCH_2CH_2OH$	$45/_{0,01}$	$1,4231/_{20,5}$	70
$R_1 = R_2 = C_2H_5$; $R_3 = R_4 = H$	H—OH 180° sous pression pendant 24 h	$C_3H_7—C(C_2H_5)(H)—C(=O)—OCH_2CH_2OH$	$65/_{0,01}$	$1,4310/_{24,5}$	80
$R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = H$	Br—Br en solution dans CCl_4 (0,1 g/cm³) à 0°	$BrCH_2—C(CH_3)_2—C(=O)—OCH_2CH_2Br$	$80/_{0,01}$	$1,4961/_{16,5}$	85

du groupement dioxolanne avec ouverture de ce dernier. Le schéma de la réaction peut s'écrire :

$$\underset{R_3\quad R_4}{\overset{R_1\quad R_2}{\triangle}}\!\!\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CH_2\end{matrix} + Y{-}X \rightarrow Y{-}\underset{R_4}{\overset{R_3}{C}}{-}\underset{R_2}{\overset{R_1}{C}}{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown OCH_2CH_2X\end{matrix}$$

De plus la rupture du cycle cyclopropanique se fait toujours entre le carbone porteur de la fonction cétal et l'atome de carbone le moins substitué. Dans le cas où l'un des substituants est un groupement phényl l'orientation de l'addition est fortement modifiée; on observe deux types d'ouverture et la réaction habituelle est minoritaire avec un rendement de 34 % (*voir* tableau).

Toutes les microanalyses correspondent aux résultats attendus. La structure de ces composés a été établie par spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) G. Giusti, Cl. Morales et Cl. Feugeas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 165.
(2) M. F. Dull et P. G. Abend, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2588.
(3) R. Grewe, et A. Struve, *Chem. Ber.*, 96, n° 10, 1963, p. 2819-2821.
(4) S. M. Mc Elvain et P. L. Weina, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2579.
(5) U. Schollkopf et G. J. Lehmann, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 165.

Département de Chimie organique,
Université de Provence,
Centre Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du site de protonation des énamines en fonction de la nature de l'agent protonant.* Note (*) de Mme **Lilliane Alais**, M. **Robert Michelot** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le site de protonation de la N, N-diméthylisobutylène amine dépend de la nature du donneur de proton. En effet, les résultats obtenus à l'aide de la RMN indiquent qu'un acide constitué par un ion « onium », tel que H_3O^+, oriente la protonation vers l'azote alors que les acides dans lesquels l'hydrogène est porté par l'oxygène non chargé donnent lieu préférentiellement à une protonation du carbone β.

Au cours de l'étude du mécanisme de la réaction de Polonovski, nous avons été amenés à étudier la protonation des énamines [1]. Les énamines sont des systèmes mésomères nucléophiles susceptibles de réagir avec les réactifs électrophiles par l'atome d'azote ou par l'atome de carbone β du fait de la conjugaison (schéma *a*) [2] :

$$\rangle\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{\underset{|}{C}}-\ddot{N}\langle \quad \leftrightarrow \quad \rangle\underset{\ominus}{\overset{\beta}{C}}-\overset{\alpha}{\underset{|}{C}}=\overset{\oplus}{N}\langle$$

(schéma *a*)

La protonation des énamines n'est qu'un cas particulier de l'action d'un réactif électrophile sur un système conjugué. Cette protonation conduit, d'après les données de la littérature, à la formation préalable et prépondérante du sel N-protoné. Ce composé cinétique **2** se transforme par la suite plus ou moins vite en sel d'immonium **3**, produit thermodynamique [[3], [4], [5]] (schéma *b*).

$$\underset{\mathbf{1}}{\rangle C=\underset{|}{C}-N\langle} \xrightarrow{[H^+]} \underset{\mathbf{2}}{\rangle C=\underset{|}{C}-\underset{H}{\overset{+}{N}}\langle} \rightarrow \underset{\mathbf{3}}{\rangle\overset{H}{C}-\underset{|}{C}=\overset{+}{N}\langle}$$

(schéma *b*)

Cependant, ces études de la protonation des énamines portaient sur des solutions d'acides forts (HCl, $HClO_4$) dans l'eau [5], dans le méthanol [6] ou dans l'éther [4]. Dans ces conditions, l'entité responsable de la protonation est constituée, par les ions « onium » : H_3O^+, $CH_3-O^+H_2$, $[C_2H_5]_2-O^+-H$. On pouvait se demander si l'orientation de la protonation n'était pas due à ce caractère « onium » de l'acide. En effet, les énolates métalliques qui sont des systèmes mésomères analogues aux énamines conduisent, sous l'action des halogénures d'alcoyle, essentiel-

lement au produit C-alcoylé ([7]) mais, en présence du réactif de Meerwein qui est aussi un composé « onium », ils donnent surtout le produit O-alcoylé [([8]), ([9])]. L'affinité de ce dernier réactif pour le centre le plus riche en électrons a précisément été attribuée à son caractère ionique ([10]) ou à sa « dureté » ([11]). Compte tenu de ces données, on pouvait s'attendre à ce qu'une énamine, sous l'action d'un acide carboxylique non dissocié conduise directement au composé C-protoné **3**.

Afin de vérifier expérimentalement cette prévision, nous avons mis au point une méthode d'analyse par RMN à basse température (0°C), température à laquelle la transformation du sel d'énammonium en sel d'immonium est très lente vis-à-vis de la durée de l'analyse. Les expériences ont été effectuées sur la N, N-diméthylisobutylène amine dont les produits N- et C-protonés présentent des signaux bien différenciés (schéma *c*) :

(*d* : 1,6) $(CH_3)_2C{=}CH{-}N(CH_3)_2$ (*s* : 2,4)
(*m* : 5,3)

(*d* : 1,6) (coalescence) $(CH_3)_2C{=}CH{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2$ — N (*d* : 3,00) J = 7 Hz

(d : 1,2) $(CH_3)_2CH{-}CH{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2$ (*d* : 3,7) J = 10 Hz
(*d* : 8,3)

(Schéma *c*)

Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million; *s* : singulet; *d* : doublet; *m* : multiplet.

L'énamine est versée lentement à 0°C dans un grand excès d'acide (environ 10 fois la quantité stœchiométrique) et l'échantillon est immédiatement soumis à l'analyse RMN. Les conditions expérimentales et les résultats sont consignés dans le tableau.

Nous avons vérifié que dans ces conditions, le mélange réactionnel correspond au produit cinétique.

Ces résultats préliminaires confirment l'hypothèse avancée : l'acide perchlorique concentré (à 70 % dans l'eau) qui, comme on le sait, est constitué par des protons solvatés, conduit essentiellement au composé N-protoné (expérience 1) alors que les acides carboxyliques purs ou en solution (expériences 2, 3, 4, 5 et 8) dans $CDCl_3$ donnent principalement lieu à la C-protonation. Le sel d'immonium est accompagné dans certains cas de l'ester de gem-aminoalcool avec lequel il est en équilibre, comme nous l'avons signalé antérieurement ([1]).

Au cours de cette étude, nous avons constaté que le composé N-protoné obtenu dans l'acide perchlorique concentré n'évolue que très lentement,

TABLEAU

Acide	Solvant	C-protonation ([a]) (%)	N-protonation ([a]) (%)	Expérience n°
$HClO_4$ (sol. aq. à 70 %)...	Sans	7	90	1
CF_3CO_2H..............	–	70	30	2
CH_3CO_2H..............	–	95 ([b])	<5	3
CF_3CO_2H..............	$CDCl_3$ 90 % ([c])	90 ([b])	Traces	**4**
CH_3CO_2H..............	$CDCl_3$ 80 % ([c])	97 ([b])	0	5
CF_3CO_2H..............	DMSO équimoléculaire	100	0	6
CH_3CO_2H..............	DMSO équimoléculaire	100 ([b])	0	7
$(CH_3)_3C—CO_2H$.........	$CDCl_3$ 70 % ([c])	100 ([b])	0	8

([a]) Les pourcentages sont évalués à ± 5 %.
([b]) Formation d'immonium en équilibre avec l'ester de gem-alminoalcool.
([c]) Pourcentages en volumes.

même à la température ambiante, vers le composé thermodynamiquement stable, le sel d'immonium **3**, alors que le sel d'énammonium obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique dans un excès d'éther, évolue, comme nous l'avons vérifié, très rapidement à la température ambiante ([4]). Ce phénomène est certainement dû à ce que la transformation de **2** en **3** n'est pas un processus intramoléculaire mais nécessite une base capable de transporter le proton de l'azote au carbone. La stabilité du composé N-protoné, obtenu par action de l'acide perchlorique concentré, est due à l'absence de molécules d'eau libres capables de transporter le proton ([15]). Rappelons qu'il a déjà été constaté qu'en milieu aqueux, la vitesse de transformation de **2** en **3** diminue avec la concentration de l'acide ([5]).

Ces données nous permettent de conclure que les sels d'immonium obtenus dans les mélanges équimoléculaires de DMSO et d'acides carboxyliques (expérience n°s 6 et 7) résultent d'une C-protonation directe et non d'une transformation de **2** en **3** car, bien que le DMSO soit un solvant basique, dans les conditions de ces expériences il n'est pas libre mais fait partie du système équilibré ci-dessous (schéma *d*) [([12]), ([13]), ([14])] :

$$(CH_3)_2\overset{+}{S}—\overset{-}{O}\cdots H—O—C(=O)R \rightleftharpoons (CH_3)_2\overset{+}{S}—O—H\cdots\overset{-}{O}—C(=O)R$$

Schéma (*d*)

Notons, pour terminer, qu'il n'est pas exclu que les sels d'immonium formés lors de l'action des acides non dissociés sur les énamines résultent

non pas d'une C-protonation mais d'une ionisation de l'ester de gem-aminoalcool ([1]) qui à son tour proviendrait d'une cycloaddition de l'acide sur l'énamine, mécanisme fréquent dans la chimie des énamines ([16]) :

$$>C=C-N< + R-C{\overset{O}{\underset{OH}{}}} \rightarrow >\underset{H}{C}-\underset{OCOR}{C}-N< \rightleftharpoons >\underset{H}{C}-C=\overset{+}{N}< + R-C{\overset{O}{\underset{\bar{O}}{}}}$$

(*) Séance du 12 juillet 1971.

([1]) L. Alais, P. Angibeaud, R. Michelot et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr*, 1970, p. 539.
([2]) E. J. Stamhuis, *in* A. G. Cook, *Enamines*, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 102.
([3]) E. J. Stamhuis et W. Maas, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2160; *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1963, p. 1155.
([4]) G. Opitz et A. Greisinger, *Ann. Chem.*, 665, 1963, p. 91 et 101.
([5]) J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4719.
([6]) J. L. Johnson, M. E. Herr, J. C. Babcock, A. E. Fonken, J. E. Stafford et F. W. Heyl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 430.
([7]) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, N. Y. Benjamin, 1965, chap. 7; W. J. Lenoble, *Synthesis*, 1, 1970, p. 6.
([8]) T. A. Mastrynkova, A. E. Shipov, V. V. Abalyaeva, E. E. Kugucheva et M. I. Kabachnik, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 164, 1965, p. 340.
([9]) G. J. Heiszwolf et H. Kloosterziel, *Chem. Commun.*, 51, 1966.
([10]) R. Gompper, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 412.
([11]) J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 387.
([12]) I. M. Kolthoff et T. B. Reddy, *Inorg. Chem.*, 1962, p. 189.
([13]) C. D. Ritchie et R. E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1721.
([14]) D. Martin, A. Weise et H. J. Niclas, *Angew. Chem.*, 6, 1967, p. 318.
([15]) R. H. Boyd, *in* Coezee et Ritchie, *Solute-Solvent Interactions*, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 149 et 151.
([16]) A. G. Cook, réf. ([2]), p. 211.

Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne

et *Groupe de Recherche*
C. N. R. S. n° 12,
2, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais,*
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tolanes nématiques*. Note (*) de M. **Jacques Malthète**, Mme **Martine Leclercq**, Mlle **Jacqueline Gabard**, MM. **Jean Billard** et **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Vingt-six dérivés du diphénylacétylène *p, p'* disubstitués par des groupes alcoxy ou alcoyle ont été préparés. La plupart présentent une phase nématique : six d'entre eux à une température inférieure à 50°.

La publication, au cours de ces derniers mois, de plusieurs Communications [(1) à (5)] sur de nouveaux types de substances présentant des phases nématiques à basse température témoigne de l'intérêt qui s'attache à ce sujet.

Dans la présente Note, nous décrivons les propriétés d'un certain nombre de dérivés *para*-disubstitués du diphénylacétylène qui, eux aussi, se signalent par leur stabilité, leur bas point de fusion et leur absence de coloration.

Les tableaux I et II rassemblent les divers composés étudiés, caractérisés par les températures (en degrés centigrades) et les enthalpies (en kilocalories par mole) de leurs différentes transitions. ($C_1 \rightarrow C_2$ indique une transformation cristalline; C → N une transition cristal, phase nématique et N → L, une transition aboutissant à une phase liquide isotrope.)

Ces tolanes ont été obtenus, selon (6), par fusion en présence de *t*-butylate de potassium à 120-150° des diphényl-1.1-éthylènes halogénés, eux-mêmes accessibles par de multiples voies.

$$R-C_6H_4-\underset{\underset{CHX}{\|}}{C}-C_6H_4-R' \rightarrow R-C_6H_4-C{\equiv}C-C_6H_4-R'$$

Comme il ressort du tableau I, le caractère nématique apparaît pour les diéthers symétriques lorsque le substituant (R = R') est au moins égal à *n*-amyle. Un allongement notable des chaînes carbonées provoque l'apparition de caractères smectiques (cas du composé **5** où $R = C_{10}H_{21}O$).

A nombre égal de carbones, les diéthers symétriques (par exemple **2** et **3**) fondent à des températures plus élevées que leurs isomères (**7** à **10** d'une part, **12** à **16** d'autre part).

Les tolanes dissymétriques réunis dans le tableau II possèdent pour la plupart des points de fusion inférieurs à 50°.

La formule classique de Schröder-Van Laar permet, à partir des températures et des enthalpies de fusion des constituants d'un mélange, de calculer la température et la composition eutectiques (à condition de supposer négligeables les écarts à l'idéalité). Un tel calcul a été effectué pour le méthoxy-4 heptyl-4' tolane **18** et l'éthoxy-4 octyl-4' tolane **21** : il prévoit une température de fusion de 16° pour un mélange composé de 52 moles

TABLEAU I

p, p'-dialcoxytolanes

			$C_1 \to C_2$		$C_2 \to N$		$N \to L$	
N°	R	R'	T	ΔH (*a*)	T	ΔH	T	ΔH
1.....	C_4H_9O	C_4H_9O	71	1,25	–	–	132 (7)	7,40 (b)
2.....	$C_5H_{11}O$	$C_5H_{11}O$	–	–	106,5	6,71	[106] (c)	[0,22]
3.....	$C_6H_{13}O$	$C_6H_{13}O$	84	2,33	96,5	3,12	105	0,28
4.....	$C_8H_{17}O$	$C_8H_{17}O$	72 (d) / 77	5,65 / 1,71	92	3,99	101,5	0,55
5.....	$C_{10}H_{21}O$	$C_{10}H_{21}O$	–	–	86,5	12,50 (e)	101	0,79
6.....	C_4H_9O	$C_5H_{11}O$	–	–	–	–	118	(f)
7.....	CH_3O	$C_9H_{19}O$	–	–	88,5	8,79	[88]	[0,23]
8.....	C_2H_5O	$C_8H_{17}O$	–	–	91	5,40	113	0,40
9.....	C_3H_7O	$C_7H_{15}O$	–	–	85	5,40	94	0,24
10.....	C_4H_9O	$C_6H_{13}O$	–	–	102	5,97	112	0,41
11.....	C_3H_7O	$C_8H_{17}O$	78	0,49	85,5	5,25	101	0,30
12.....	CH_3O	$C_{11}H_{23}O$	–	–	91	13,30	[85]	[0,87]
13.....	C_2H_5O	$C_{10}H_{21}O$	76	3,79	85,5	6,66	108,5	0,46
14.....	C_3H_7O	$C_9H_{19}O$	–	–	80	10,13	96	0,27
15.....	C_4H_9O	$C_8H_{17}O$	64	2,58	89	4,32	106,5	0,36
16.....	$C_5H_{11}O$	$C_7H_{15}O$	42	3,87	94	4,30	99	0,21

(a) Les températures et les chaleurs de transition ont été mesurées à l'aide du microcalorimètre DSC 1 « Perkin-Elmer ».

(b) Ne donne qu'une phase nématique métastable au refroidissement.

(c) Les valeurs entre crochets correspondent à l'apparition de phases nématiques métastables.

(d) Présente deux transitions cristal → cristal.

(e) Ce corps, préparé par Mlle Dvolaitzky, présente *quatre* transitions. A 86°,5 (ΔH = 12,5) apparition d'une phase smectique, à 89° (0,70) d'une autre phase smectique, à 95°,5 (0,85) apparition d'une phase nématique. Une phase smectique métastable supplémentaire est également décelable au refroidissement.

(f) Ne présente pas de phase mésomorphe.

TABLEAU II

p-alcoyl p'-alcoxytolanes

			$C \to N$		$N \to L$	
N°	R	R'	T	ΔH	T	ΔH
17.........	CH_3	$C_9H_{19}O$	–	–	72,5	11,2 (a)
18.........	CH_3O	C_7H_{15}	39	5,1	54	0,12
19.........	CH_3O	C_9H_{19}	41 (b)	7,45	53,5	0,21
20.........	C_2H_5	$C_8H_{17}O$	76	9,9	[65]	[0,16]
21.........	C_2H_5O	C_8H_{17}	47,5	4,1	73,5	0,22
22.........	C_3H_7	$C_6H_{13}O$	59,5	5,6 (c)	75,6	0,25
23.........	C_3H_7	$C_7H_{15}O$	48	5,6	70,5	0,22
24.........	C_3H_7O	C_7H_{15}	41	5,4	63	0,22
25.........	C_5H_{11}	$C_5H_{11}O$	48,5	3,8	68,5	0,47
26.........	C_5H_{11}	iso-$C_5H_{11}O$	–	–	58,5	5,3 (d)

(a) Ne présente pas de phase mésomorphe.

(b) Deux phases cristallines.

(c) Ces valeurs, à la seconde fusion, deviennent 56°,5 (5,3).

(d) Présente une transition cristal → cristal vers 53° et une phase nématique métastable par refroidissement.

du premier et de 48 du second. L'expérience montre qu'un mélange de cette composition fond à 13° et reste nématique jusqu'à 64°.

Nous discuterons dans un Mémoire ultérieur des relations possibles entre la structure de ces composés et les entropies des diverses transitions.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) H. Kelker, B. Scheurle, R. Hatz et W. Bartsch, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 9, 1970, p. 962.

(2) J. B. Flannery Jr et W. Haas, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 3611.

(3) J. A. Castellano, M. T. Mc Caffrey et J. E. Goldmacher, *Molec. Cryst. and Liq. Crystals*, 12, 1971, p. 345.

(4) R. Steinsträsser et L. Pohl, *Tetrahedron Letters*, n° 22, 1971, p. 1921.

(5) W. R. Young, A. Aviram et R. J. Cox, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10, 1971, p. 410.

(6) Pour une bibliographie sur le réarrangement de Fritsch-Buttenberg-Wiechel (1894), *voir* G. Köbrich, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 4, 1965, p. 63 et suiv.

(7) W. Tadros, A. B. Sakla et M. S. Ishak, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4210.

Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
associé au C. N. R. S.,
place Marcelin-Berthelot,
75-Paris, 5e
et *Laboratoire de Physique des Stases anisotropes,*
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59-*Lille,*
Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des organomagnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide* (HMPT). *Comparaison des formes mixtes et symétriques.* Note (*) de Mme **Jacqueline Fauvarque** et M. **Jean Ducom**, présentée par M. Henri Normant.

Les organomagnésiens mixtes dans le HMPT énolisent la cyclohexanone et *réduisent* la *phénylisopropylcétone, alors* que les magnésiens symétriques s'additionnent sur ces cétones comme ils le font dans l'éther. Cette différence pourrait être due au caractère ionique des magnésiens mixtes dans le HMPT.

Lors d'un précédent travail, nous avons montré, par RMN, que les organomagnésiens sont monomères dans le HMPT, solvant très polaire [1]. Dans le cas des magnésiens mixtes, la conductimétrie a mis en évidence une ionisation en $RMg^{+} X^{-}$. Aux concentrations que nous utilisons, le taux d'ionisation des magnésiens bromés est d'environ 30 % tandis que celui des magnésiens chlorés est inférieur à 5 %. Les magnésiens symétriques ne sont pas du tout dissociés [2].

Tableau I. — *Cyclohexanone.*

	M/C = 1,1					M/C = 4				
	Et_2O			HMPT		Et_2O			HMPT	
	C	R	A	C	A	C	R	A	C	A
Et_2Mg	48	0	52	52	48	24	0	76	20	80
Et Mg Cl	0	3	97	75	25	0	2	98	61	39
Et Mg Br	2	2	96	95	5	0	2	98	95	5
Bu_2Mg	47	3	50	48	52	30	4	66	20	80
Bu Mg Cl	0	10	90	80	20	0	8	92	68	32
Bu Mg Br	9	12	79	93	7	0	9	91	88	12

Les pourcentages sont obtenus par dosage en CPV. La reproductibilité des expériences est de l'ordre de 5 à 10 %. La cétone n'ayant pas réagi est toujours inférieure à 3 %. La concentration en magnésien est 0,5 N. C : cétone provenant de l'énolisation; R : alcool de réduction; A : alcool d'addition.

Ces différences doivent se refléter sur le comportement chimique de ces produits. Aussi, avons nous entrepris une étude comparative des propriétés réactionnelles des organomagnésiens symétriques, chlorés et bromés dans l'éther éthylique et le HMPT, vis-à-vis des cétones.

Nous avions déjà constaté que, dans le HMPT, les magnésiens bromés énolisent facilement les cétones, ce qui avait permis de mettre au point une méthode d'alcoylation de ces composés [3].

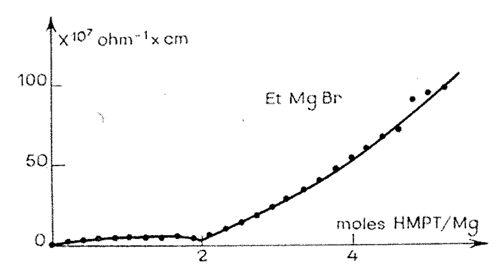


Fig. 1. — Conductimétrie du bromure d'éthyle magnésium dans un mélange éther-benzène.

Pour expliquer ces résultats, nous avions proposé que la forte solvatation du magnésium par le HMPT favorise la réactivité carbanionique de R, conduisant à l'énolisation. Les résultats conductimétriques montrent que cette forte solvatation permet également la libération de l'anion halogène avec l'existence d'une forme ionisée du magnésien.

TABLEAU II. — *Phénylisopropylcétone.*

Concentration du magnésien ; 1 N

	M/C = 1,5				M/C = 4			
	Et_2O		HMPT		Et_2O		HMPT	
	R	A	R	A	R	A	R	A
Et_2Mg	21	79	11	89	–	–	–	–
Et Mg Cl	3	97	51	49	–	–	–	–
Et Mg Br	5	95	78	22	–	–	–	–
Bu_2Mg	20	80	10	90	21	79	10	90
Bu Mg Cl	25	75	72	28	15	85	67	32
Bu Mg Br	23	77	84	16	13	87	86	14

Par une étude sur la cyclohexanone, nous comparons le pouvoir énolisant des organomagnésiens symétriques, chlorés et bromés dans l'éther et le HMPT. Les expériences sont effectuées avec un rapport magnésien/cétone, M/C = 1,1 puis avec un rapport M/C = 4, afin de minimiser l'influence des alcoolates ou énolates formés au cours de la réaction [4] (Tableau I).

Pour ces deux conditions opératoires, les magnésiens symétriques ont un comportement très voisin dans le HMPT et dans l'éther. Par contre, les magnésiens mixtes se différencient nettement dans le HMPT. Ils conduisent essentiellement à l'énolisation qui est quasi totale pour les magnésiens bromés. Nous constatons que l'énolisation croît dans le même sens que l'ionisation du milieu.

Le choix d'une cétone difficilement énolisable dans le HMPT, la phénylisopropylcétone, permet de comparer le pouvoir réducteur des trois organomagnésiens (Tableau II).

Les magnésiens symétriques ont, également dans ce cas, un comportement très voisin dans le HMPT et dans l'éther. Ils s'additionnent, alors que,

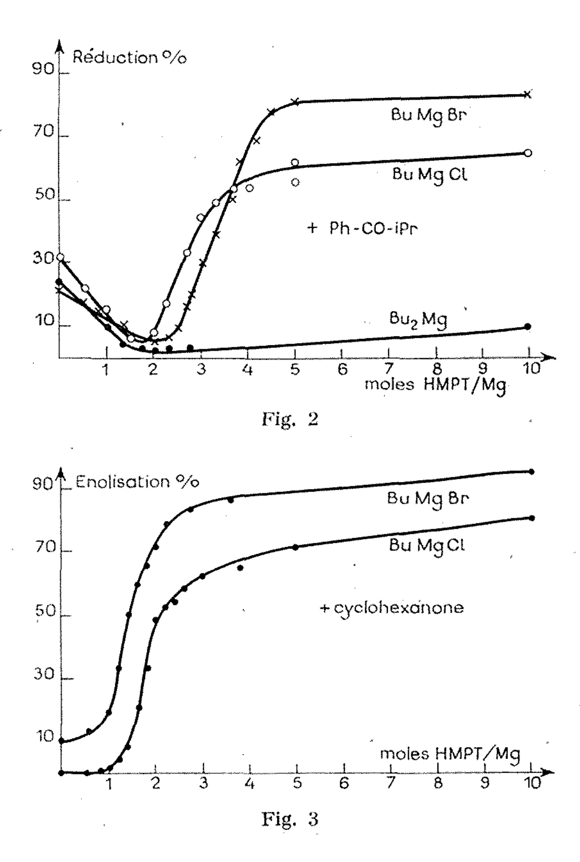


Fig. 2

Fig. 3

dans le HMPT, les magnésiens mixtes réduisent. La réduction, aussi, croît dans le même sens que l'ionisation du milieu.

Les différences de propriétés réactionnelles entre les magnésiens dans l'éther et les magnésiens dans le HMPT, sont dues aux variations de structure, solvatation et ionisation, qu'entraîne le changement de solvant. Pour les concentrations de 0,5 à 1 N que nous utilisons, les magnésiens mixtes sont essentiellement sous forme dimère dans l'éther [5]. Ils sont monomères dans le HMPT [1].

Lors de l'addition progressive du HMPT à un réactif de Grignard, la dissociation ionique des magnésiens bromés apparaît juste après l'addition

de 2 moles de HMPT par magnésium, c'est-à-dire lorsque tout le magnésien est sous forme monomère solvatée par le HMPT (*fig.* 1).

Nous avons étudié, de même, la variation des propriétés réactionnelles de solutions de magnésiens dans des mélanges éther-HMPT. Le taux de réduction de la phénylisopropylcétone par les magnésiens mixtes croît également brusquement au-delà de 2 moles de HMPT par magnésium (*fig.* 2). Il semble que l'on puisse effectuer un rapprochement entre les figures 1 et 2. Ceci suggère une participation de la forme ionique à la réduction.

Nous effectuons la même étude pour la variation du taux d'énolisation en fonction du nombre de moles de HMPT par magnésium (*fig.* 3).

L'énolisation croît fortement entre 1 et 2 moles de HMPT par magnésium, ceci correspond au passage de la forme dimère à la forme monomère. Cependant, il n'y a pas d'augmentation de l'énolisation dans le cas du magnésien symétrique pour lequel l'addition reste prédominante. En présence d'un excès de magnésien M/C = 4, c'est-à-dire lorsque l'influence des alcoolates est moindre, l'addition est même plus importante que dans l'éther aussi bien sur la cyclohexanone que sur la phénylisopropylcétone. Des études sont actuellement en cours pour préciser les mécanismes des réactions des organomagnésiens dans le HMPT.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) J. Ducom, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1259.
(2) J. Ducom et B. Denise, *J. Organometal. Chem.*, 26, 1971, p. 305.
(3) J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.
(4) M. Chastrette et R. Amouroux, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 92.
(5) E. C. Ashby, *Quarterly Reviews*, 21, 1967, p. 259.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'époxyverbanone.* Note (*) de

Mme YVONNE BESSIÈRE-CHRÉTIEN, MM. JEAN-PIERRE MONTHÉARD, MOHAMED-MONCEF EL GAÏED et JEAN-PIERRE BRAS, présentée par M. Henri Normant.

Par action du bromure de zinc sur l'époxyverbanone, l'aldéhyde campholytique **4** a été préparé. La décomposition de la tosylhydrazone **7** du même époxyde dans le THF a permis d'obtenir à l'état pur le *cis*-acétyl-1 diméthyl-2.2 éthynyl-3 cyclobutane **8**.

Les dérivés fonctionnels de la série bicyclo-(3.1.1) heptanique donnent lieu à des transformations variées : formation de dérivés *p*-menthaniques (par exemple action d'acides aqueux sur les α et β-pinènes); transposition de Wagner-Meerwein, conduisant à des dérivés bicyclo-(2.2.1) heptaniques, bornyliques et fenchyliques (action d'acide anhydres sur les mêmes hydrocarbures), double transposition de Wagner-Meerwein donnant des dérivés cyclopentaniques (isomérisation de l'époxyde d'α-pinène en aldéhyde campholénique); coupure du cyclohexane conduisant à des cyclobutanes susbtitués (ozonolyse de l'α-pinène en acide pinonique). L'époxyverbanone **1** que nous étudions ici subit plusieurs de ces transformations.

A. Récemment, en traitant **1** ([1]) dans des conditions assez brutales (Cl_3 Al, sans solvant, à 140-150°, 3 h), Retamar ([2]) a obtenu des dérivés *p*-menthaniques : l'époxypulégone **2** et son isomère le diosphénolène **3**. Nous avons constaté pour notre part, que l'époxyverbanone est plus stable que l'époxyde d'α-pinène vis-à-vis des acides de Lewis, notamment du bromure de zinc. Dans des conditions relativement douces (11 g de **1**, en solution benzénique, 2 g de Br_2 Zn, 5 h à 0°, 5 h à reflux, puis à nouveau 2 g de Br_2 Zn et 2 h à reflux), nous avons isolé (4,6 g) un mélange contenant 65 % d'aldéhyde campholytique **4** (Rdt 30 %), 5 % de camphre, 5 % de *p*-cymène (identifiés par infrarouge, RMN, spectrométrie de masse et comparaison avec des échantillons authentiques) et d'autres produits lourds que nous n'avons pas encore essayé d'identifier. L'aldéhyde **4** est oxydé en acide **5** par l'oxyde d'argent (72 %).

(2) · Br_2 Zn · CO–CHO · CHO · COOH · OH

2 **3** **1** **4′** **4** **5**

Par analogie avec ce qui est bien connu pour l'époxyde d'α-pinène, nous interprétons la formation de **4** par une double transposition de Wagner-Meerwein conduisant au cétoaldéhyde **4′** (libre ou complexé), celui-ci se

décarbonylant dans les conditions de la réaction. Mais nous n'avons pas d'hypothèse pour expliquer la formation du camphre et du *p*-cymène, qui se retrouvent à chaque opération.

B. On sait que la décomposition de tosylhydrazones d'α-β-époxycétones conduit, par rupture d'une liaison carbone-carbone, à la formation d'une fonction cétone et d'une liaison acétylénique [(3), (4)]; la réaction est analogue à celle de Bamford-Stevens avec les tosylhydrazones de cétones simples qui donne des oléfines. Il faut également rappeler que la réaction de Wolff-Kishner appliquée aux hydrazones d'α-β-époxycétones donne des alcools allyliques [(5), (6)], entre autres le pinène-2 ol-2 **6** à partir de **1** (7).

La tosylhydrazone **7** se révèle stable dans l'éthanol à 50°. La décomposition se fait en milieu basique : les meilleurs rendements, bien que faibles (33 % en produit brut) sont obtenus en présence de *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique (infrarouge : acétylénique, bande fine à 3 320 et bande faible à 2 120 cm^{-1}; carbonyle, 1710 cm^{-1}). Le chromatogramme présente deux pics principaux (tricyanoéthoxypropane).

Après purification des acétyléniques (régénération des sels d'argent), le chromatogramme présente deux pics dans les proportions de 23 et 77 %. Les deux isomères de l'acétyl-1 diméthyl-2,2 éthynyl-3 cyclobutane **8** se sont donc formés : d'après la stéréochimie de **8**, nous devrions obtenir le dérivé *cis*, mais il y a équilibration dans le milieu réactionnel.

OH
O (7) 1 O
N N
NH2 NH–Ts
6 7 8 9
COCH3 COCH3
C≡CH R

Nous l'avons démontré grâce à une méthode plus sélective. L'utilisation du THF comme solvant permet d'éviter la présence d'une base; la décomposition s'effectue alors par simple chauffage et le rendement est légèrement amélioré (37 % en produit brut). Après purification (Rdt 30 %) en produit pur) on obtient un produit unique : c'est le dérivé *cis*, identifié par hydratation en présence de sels mercuriques en *cis*-diacétyl-1,3 diméthyl-2,2 cyclobutane **9** (R = $COCH_3$) [F 103° (8), $(\alpha)_D$ 0°, RMN].

Lorsque le dérivé *cis* **8** est chauffé 3 h dans l'alcool *t*-butylique en présence de *t*-butylate de potassium, on obtient un mélange identique à celui obtenu par décomposition de **7** dans le même milieu. Le produit le plus abondant est le dérice *cis* (77 %).

La position de cet équilibre correspond à ce qui est observé pour d'autres dérivés de cette série : 77 et 73 % de forme *cis*, respectivement pour les acides pinonique **9** (R = CH_2 CO OH) et pinononique **9** (R = CO OH).

L'équilibre est totalement en faveur de la forme *cis* pour la cétone **9** (R = CO CH_3) [8]. La plus grande stabilité de la forme *cis* est attribuée à la conformation dite « hamac » du cyclobutane [9]. Dans la forme *cis*, les deux substituants peuvent prendre des positions « quasi équatoriales ».

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS. — $(\alpha)_D^{21}$, *c* 5 g/100 cm^3, cyclohexane. RMN : CCl_4, déplacements chimiques : parties par million.

Époxyverbanone **1** : $(\alpha)_D$ — 77°, à partir de verbénone $(\alpha)_D$ — 175°. RMN : CH_3-9, 1; CH_3-8 et CH_3—C—O, 1,41 et 1,46; CH—O, 3,03.

Aldéhyde campholytique **4** : $É_{0,1}$ 28-35°. Infrarouge (liquide) : 2 700 et 1710 cm^{-1} (CHO); 1650 cm^{-1} (C=C). RMN : 2 CH_3, 0,95 et 1,18 CH_3—C=, 1,61; CH=, multiplet centré à 5,23; CHO, 9,74 (*d*, J = 2,5 c/s). SM : 138.

Acide campholytique **5** : $É_1$ 95°; $É_{0,1}$ 75°. $(\alpha)_D$—53°. Infrarouge : bande large entre 3 300 et 2 500 cm^{-1} (CO OH); 1 700 cm^{-1} (CO OH); 1 650 cm^{-1} (C=C). RMN : 2 CH_3, 0,95 et 1,07; CH_3—C=, 1,62, CH=, 5,2 (large); CO OH, 11,78. SM : 154 (—15, — 33, — 43).

Cis-acétyl-1 *diméthyl*-2,2 *éthynyl*-3 *cyclobutane* **8** : $É_{0,3}$ 37°; F 44-45° (éthanol-eau); $(\alpha)_D$—10°. Infrarouge : *voir* texte. RMN : 2 CH_3, 0,98 et 1,31; CH_3-CO, 1,96.

Analyse : $C_{10}H_{14}O$, M = 150,21; calculé %, C 79,95; H 9,39; trouvé %, C 80,10; H 9,33.

Trans **8** : RMN : 2 CH_3, 0,99 et 1,35; CH_3—CO, 2.

Cis-diacétyl-1,3 *diméthyl*-2,2 *cyclobutane* **9** (R = CO CH_3) : RMN : 2 CH_3, 0,81 et 1,48; 2 CH_3—CO, 1,98.

En RMN, les déplacements chimiques des deux méthyles géminés sont attribués de façon certaine pour la série bicyclo-(3.1.1) heptanique : CH_3-9 résonne à champ plus fort que CH_3-8, par suite de l'anisotropie du cyclobutane dans ces systèmes tendus [11]. Par contre, l'attribution ne peut être faite clairement dans les dérivés cyclopentaniques et cyclobutaniques décrits.

Récemment, une interprétation a été tentée pour les dérivés diméthylcyclobutaniques [11] : l'anisotropie du cyclobutane non tendu serait également paramagnétique dans la direction axiale. Le déplacement d'un méthyle serait d'autant plus important vers les champs faibles qu'il y aurait, en *cis* sur le carbone voisin, une fonction attractrice d'électrons.

Le méthyle *cis* dans les produits de coupure *cis*-1.3, correspond au méthyle 9 dans les dérivés bicycliques : il était alors équatorial et résonait à champ plus fort que le méthyle 8, mais il devient axial par suite de la conformation la plus stable du cyclobutane « libre » (deux substituants

« quasi équatoriaux »); de ce fait, il résonnerait à champ plus faible, d'après les conclusions des auteurs cités.

1 9

L'interprétation se complique encore dans le cas des dérivés *trans*-1.3, par suite de la mobilité conformationnelle du cyclobutane et une étude plus poussée s'impose avant de donner des conclusions définitives.

(*) Séance du 7 juin 1971.

(1) H. Wienhaus et P. Schumm, *Liebigs Ann.*, 439, 1924, p. 20.

(2) J. A. Retamar, V. R. Medel, D. A. Arpesella et D. A. de Iglesias, *Arch. Bioquim. Quim. Farm.*, Tucuman, 14, 1968, p. 137.

(3) A. Eschenmoser, D. Felix et G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 708.

(4) M. Tanabe, D. F. Crowe et R. L. Dehn, *Tetr. Letters*, 1967, p. 3943.

(5) P. S. Wharton et D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3615.

(6) Huang-Minlon et Chung-Tungshun, *Tetr. Letters*, 1961, p. 666.

(7) E. Klein et G. Ohloff, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1091.

(8) M. Harispe, D. Mea et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1035.

(9) A. Wilson et D. Goldhamer, *J. Chem. Ed.*, 40, 1963, p. 504.

(10) A. Suzuki et M. Itoh, *Tetr. Letters*, 1967, p. 1003; J. Fournier et B. Waegell, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3195; Y. Bessière-Chrétien et C. Grison, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1454.

(11) L. R. Subramanian et G. S. Krishna Rao, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 1749.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives
associé au C. N. R. S.,
24, *rue Lhomond,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bromation d'α-formylpyrroles en présence d'un excès de chlorure d'aluminium.* Note (*) de Mlle **Christiane Jaureguiberry**, Mme **Marie-Claude Fournié-Zaluski**, MM. **Jean-Pierre Chevallier** [1] et **Bernard Roques**, présentée par M. Henri Normant.

La bromation d'α-formylpyrroles en présence d'un excès de $AlCl_3$ permet d'obtenir avec d'excellents rendements et de façon sélective les dérivés mono- di- ou tribromés.

On trouve dans la littérature de nombreux exemples d'halogénation du pyrrole. Dans la plupart des cas on obtient des dérivés tétrasubstitués qui sont les seuls à être relativement stables. Par contre, l'halogénation de pyrroles substitués en α par des groupements électroattracteurs ($COCH_3$, CO_2R, CHO) conduit à des substitutions partielles [(2), (3)]. Toutefois, ces réactions ne sont pas sélectives et ont été mises en œuvre sur de faibles quantités. L'extension à des proportions plus importantes nous a montré que les rendements et les pourcentages obtenus étaient profondément modifiés.

Nous avons donc cherché à mettre au point une méthode préparative d'obtention des différents dérivés bromés à partir du formyl-2 pyrole **1** et du N-méthyl formyl-2 pyrrole **2**.

Nous avons choisi d'étendre en série pyrrolique la méthode d'halogénation en présence d'un excès de $AlCl_3$ [Swamping catalyst effect (4)], utilisée avec succès dans la bromation des formyl-2 thiophène et furanne [(5), (6)].

Cette méthode consiste à augmenter la sensibilité de l'hétérocycle à la substitution électrophile par complexation du carbonyle avec le catalyseur selon le schéma suivant :

Dans le cas des formyl-2 thiophène et furanne la réaction s'effectue en l'absence de solvant. En série pyrrolique la complexation conduit à un mélange solide, *non homogène, ne permettant pas une réaction satisfaisante.*

Ces expériences ont donc été reprises en présence de chlorure de méthylène comme solvant; les aldéhydes **1** et **2** en solution dans CH_2Cl_2 sont ajoutés en 30 mn au chlorure d'aluminium. Après formation du complexe on additionne le brome goutte à goutte, agite 12 h, hydrolyse et extrait.

La composition des mélanges est analysée par chromatographie en phase gazeuse et les structures des composés purifiés sont déterminées par RMN. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

L'examen des résultats permet de faire plusieurs remarques :

a. Les expériences ont porté sur des quantités importantes de dérivés pyrroliques et dans tous les cas les rendements sont excellents.

TABLEAU

R	P initial (g)	$AlCl_3$ (g)	Br_2 (cm^3)	Rdt (%)	Br-4 (%)	diBr-4.5 (%)	diBr-3.4 (%)	triBr-3.4.5 (%)
H.....	20	60	11,5	96,5	100	0	0	0
H.....	20	60	23	96	0	55	45	Traces
H.....	20	60	35	66	0	3	2	95
CH_3....	21,8	56	11	98	90	0	10	0
CH_3....	21,8	56	22	99	0	6	67	27
CH_3....	7,3	19	11	99	3	2	7	88

b. Pour les aldéhydes **1** et **2** on observe une monosubstitution très sélective en 4 en accord avec la persistance, dans les différentes formes mésomères d'une forte densité électronique sur ce sommet.

c. La position de la seconde substitution varie dans les deux séries : prédominance du dérivé 3.4-dibromé dans le cas de **2** mélange pratiquement équimoléculaire des composés 3.4 et 4.5-dihalogénés pour **1**. L'attribution sans ambiguïté de ces différentes structures a été établie par examen de la constante de couplage stéréospécifique (7) J_{CHO-5} et par étude des déplacements chimiques (δ) des protons aldéhydiques dans les différents composés.

Il faut noter que l'emploi du δ des protons du cycle utilisé par certains auteurs peut conduire dans ce cas à des résultats erronés.

d. Grâce à cette méthode nous avons obtenu directement des dérivés 3.4-dibromés à partir de formylpyrroles non substitués en 5, composés qui à notre connaissance n'avaient pas encore été décrits. L'extension du « Swamping catalyst effect » en série pyrrolique s'avère comme une méthode de choix pour la préparation des différents dérivés bromés du pyrrole.

Les analyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques et seront publiés par ailleurs.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) Travail effectué par J. P. Chevallier à l'École Polytechnique dans le cadre de l'option « Chimie organique ».

(2) P. Hodge et R. W. Rickards, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 459.
(3) H. J. Anderson et S. F. Lee, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 409.
(4) D. E. Pearson et H. W. Pope, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 381.
(5) Ya. L. Goldfarb, Yu. B. Volkenstein et L. I. Belenkis, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 7, 1968, p. 519.
(6) B. Roques, M. C. Zaluski et M. Dutheil, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 238.
(7) B. Roques, C. Jaureguiberry, M. C. Fournie-Zaluski et S. Combrisson, *Tetrahedron Letters*, 1971 (à paraître).

École Polytechnique, Département de Chimie,
17, rue Descartes, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et réactivité d'amino-2 thioaroyl-5 thiophènes diversement substitués.* Note (*) de MM. **Nguyen Kim Son** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du soufre dans un solvant basique sur des aryl-5 cyano-2 pentadiène-2.4 oates d'éthyle conduit avec des rendements de 30 à 65 % à des amino-2 thioaroyl-5 thiophène carboxylates d'éthyle-3. La structure de ces composés a été établie par synthèse ainsi que par infrarouge et RMN. Leurs propriétés ont été étudiées, en particulier la formation de sels très réactifs.

L'action du soufre sur des chaînes diéthyléniques est bien connue ([1]); en particulier sur des acyl-2 pentadiène-2.4 oates d'éthyle, elle conduit à la fois à des acyl-2 aryl-5 thiophènes et à des α-(dithiole-1.2 ylidène-3) acylacétates d'éthyle [([2]), ([3]), ([4])] avec de très faibles rendements. Néan-

Réf.	Ar	X	F (°C)	Rdt % A	Rdt % B
1 *a*.	C_6H_5	$COOC_2H_5$	179	63	64
1 *b*.	*p*-$CH_3OC_6H_4$	$COOC_2H_5$	157	48	31
1 *c*.	*p*-$CH_3C_6H_4$	$COOC_2H_5$	190	29	33
1 *d*.	C_6H_5	COC_6H_5	185	28	23
1 *e*.	*p*-$CH_3OC_6H_4$	COC_6H_5	205	51	18
1 *f*.	*p*-$CH_3C_6H_4$	COC_6H_5	168	30	19
1 *g*.	C_6H_5	$COC_6H_4OCH_3$-*p*	170	41	24
1 *h*.	C_6H_5	$COC_6H_4CH_3$-*p*	202	43	21

Les analyses confirment les formules brutes des composés **1** *a* à **1** *h*.

moins les rendement de ce type de réaction ont été améliorés plus récemment en effectuant la sulfuration à 135° en présence de morpholine ([5]). Par contre, l'action du soufre vers 50° sur des butène-2 oates d'éthyle diversement substitués dans des solvants basiques conduit uniquement à des

composés thiophéniques avec de bons rendements [(6), (7), (8)]. Nous avons, pour notre part, constaté que des aryl-5 cyano-2 pentadiène-2.4 oates d'éthyle (méthode A) ou le mélange d'aryl-3 propénals et de cyanacétate d'éthyle (méthode B), traités par le soufre à 100°, dans la diméthylformamide et la triéthylamine, conduisent avec des rendements compris entre 30 et 65 % à des amino-2 thioaroyl-5 thiophène carboxylates d'éthyle-3. Cette réaction a été étendue à divers aroyl-2 aryl-5 pentadiène-2.4 nitriles et on observe de même la formation d'amino-2 aroyl-3 thiobenzoyl-5 thiophènes.

La structure des composés thiophéniques **1** est établie par les réactions suivantes : le composé **1** *a* conduit par action du chlorure de thionyle suivie d'hydrolyse au composé **2** *a*, celui-ci après saponification et décarboxylation fournit l'amino-2 benzoyl-5 thiophène **3** *a* (F = 160°). L'acétylation de **3** *a** donne l'acétamido-2 benzoyl-5 thiophène **4** *a* (F = 221°) qui a été identifié à un échantillon obtenu par synthèse. A cette fin, le nitro-2 thiophène a été transformé en acétamido-2 chloromercuri-5 thiophène (F = 222°) (9), l'action du chlorure de benzoyle sur ce dérivé mercuriel, selon une méthode connue (10), fournit l'acétamido-2 benzoyl-5 thiophène **4** *a*.

$COOC_2H_5$; C_6H_5 ; S ; NH_2 ; **1a**
1) $SOCl_2$ 2) H_2O (85%)
P_4S_{10}, benzène (38%)
$COOC_2H_5$; C_6H_5 ; O ; S ; NH_2 ; **2a**
1) OH^- 2) $-CO_2$ (56%)
CH_3COCl (35%)
C_6H_5 ; O ; S ; $NHCOCH_3$; **4a**
C_6H_5 ; O ; S ; NH_2 ; **3a**

Les spectres infrarouges et de RMN confirment également la structure attribuée aux composés **1**. Ainsi le spectre infrarouge de **1** *a* déterminé dans l'acétonitrile présente dans la région 3 000-3 500 cm^{-1} deux bandes (3 418 cm^{-1}, $\varepsilon = 157$ et 3 312 cm^{-1}, $\varepsilon = 234$) attribuables aux vibrations ν_{NH_2} en conformité avec les valeurs indiquées pour divers amino-2 thiophènes (11). On observe également une bande à 1679 cm^{-1} (KBr) attribuable à la vibration ν_{CO} de l'ester. Les spectres de RMN des composés **1** (**a**, **b**, **c**) déterminés dans $CDCl_3$ présentent un pic élargi vers 7.10^{-6} correspondant à deux protons du groupe amino; en effet, ce signal disparaît lorsqu'on ajoute un peu d'acide deutérotrifluoroacétique et d'eau lourde, par suite de l'échange avec le deutérium. Le spectre de RMN du composé **3 a** déterminé dans le diméthylsulfoxyde montre un massif vers 7.10^{-6} corres-

pondant à deux protons aminés et deux doublets vers 6,14 et $7,34.10^{-6}$ ($J = 4,5$ c/s) [12] correspondant aux deux protons en position 3 et 4 du cycle thiophénique.

Les amino-2 thioaroyl-5 thiophène carboxylates d'éthyle-3, **1**, se présentent sous forme d'aiguilles rouge orangé et nous avons pu mettre en évidence la réactivité du groupement amino et surtout celle du thiocarbonyle. Ainsi l'action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine fournit les acétamido-2 thioaroyl-5 thiophène carboxylates d'éthyle-3 correspondants avec un rendement de 70 % qui, soumis à l'action du pentasulfure de phosphore, conduisent aux thioamides. Les composés **1**, après traitement par le chlorure de thionyle à l'ébullition suivi d'une addition d'acide perchlorique, conduisent aux perchlorates correspondants, **6**, avec des rendements de 70 % environ; ceux-ci peuvent être hydrolysés et acétylés par chauffage à reflux dans l'acide acétique, et on obtient ainsi les acétamido-2 aroyl-5 thiophène carboxylates d'éthyle-3, **8**. Le même type de réaction est réalisé avec de meilleurs rendements en faisant réagir sur les composés **1** le tétrafluoroborate de triéthyloxonium, on isole ainsi avec un rendement de 95 % les fluoborates correspondants, **7**; ceux-ci

Ar = C_6H_5— (*a*); *p*-CH_3O—C_6H_4— (*b*); *p*-CH_3—C_6H_4— (*c*).

par hydrolyse fournissent les aroylthiophènes **2** qui par acétylation conduisent aux composés **8**.

La formation d'ions du type fluoborates d'éthoxycarbonyl-3 α-éthylthiobenzylidène-5 Δ_3-thiolène iminium-2, **7**, et de perchlorates d'éthoxycarbonyl-3 α-chlorobenzylidène-5 Δ_3-thiolène iminium-2, **6**, s'explique par le fait que la charge positive se trouve délocalisée, comme le montre la contribution à la résonance des formes limites suivantes, celles-ci stabilisent en effet cet ion.

$X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ou $BF_4^{\ominus}$, $Y = Cl$ ou SC_2H_5.

Nous remarquerons que des ions de ce type dérivés du thiophène ont été obtenus par ailleurs ([13]).

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) L. Bateman et C. G. Moore, *Organic Sulfur Compounds*, Edited by N. Kharasch, 1, 1961, p. 210 (Pergamon Press).

([2]) G. Pfister-Guillouzo et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 153.

([3]) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1171.

([4]) Nguyen Kim Son, F. Clesse, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3466.

([5]) G. Purrello, M. Piattelli et A. Lo Vollo, *Boll. sedute Accad. Gioenia Sci. Natur. Catania*, [4], 9, 1967, p. 33; *C. A.*, 70, 1969, 3886 Z.

([6]) K. Gewald, E. Schinke et H. Bottcher, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 94.

([7]) V. I. Shvedov et A. N. Grinev, *Khim. Geter. Soed.*, 2, 1966, p. 385.

([8]) V. I. Shvedov, V. K. Ryzhkova et A. N. Grinev, *Khim. Geter. Soed.*, 3, 1967, p. 239.

([9]) C. D. Hurd et H. M. Priestley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 859.

([10]) W. Steinkopf et A. Killingstad, *Ann. Chem.*, 532, 1937, p. 288.

([11]) K. Gewald, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 3571.

([12]) M. J. Bulman, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 1433.

([13]) H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.*, 36, 1967, p. 50.

Laboratoire
des Composés thio-organiques,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 171,
Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14-*Caen*,
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réduction duplicative des composés carbonyles α-insaturés. Réduction duplicative mixte.* Note (*) de MM. **Yves Louis Pascal** et **Stanislas Galaj**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de la réduction duplicative mixte du propyne-2 al et du benzaldéhyde par le zinc et un acide, conduisant suivant les conditions à un mélange en proportions variables de phényl-vinyl-glycol et de phényl-éthynyl-glycol, permet de proposer un nouveau mécanisme de la réaction de duplication.

La réduction duplicative par le zinc et l'acide acétique d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'un aldéhyde α-éthylénique RR'C=CR''—CHO, conduit principalement au glycol mixte [1]

Ph—CHOH—CHOH—CR''=CRR'.

Au contraire, dans des conditions analogues, la réduction du benzaldéhyde et du propyne-2 al n'a permis d'obtenir que le phényl-vinyl-glycol Ph—CHOH—CHOH—CH=CH_2 au lieu du glycol acétylénique attendu [2]. Devant ce résultat étonnant, nous nous sommes attachés à l'étude du mécanisme de duplication et d'hydrogénation de la triple liaison sur la surface du métal.

Les principaux résultats obtenus par variation des différents facteurs de la réaction peuvent se résumer de la façon suivante :

a. Afin d'obtenir un rendement global maximal en glycols mixtes provenant de la duplication d'une molécule de benzaldéhyde et d'une molécule de propyne-2 al, il faut verser goutte à goutte un mélange de propyne-2 al et de l'acide utilisé dans une suspension vigoureusement agitée et maintenue à 0°C de zinc en poudre, de benzaldéhyde et du solvant choisi. Dans tous les cas, le rendement global en glycols mixtes (phényl-vinyl-glycol et phényl-éthynyl-glycol) est à peu près le même.

b. Si le solvant est l'eau, moins l'acide est dissocié et plus le taux d'hydrogénation de la triple liaison est élevé : 100 % avec l'acide acétique en excès, et avec les quantités stœchiométriques d'acide : 70 % avec CH_3COOH, 40 % avec CF_3COOH, 10 % avec H_2SO_4, ... Ainsi la duplication nécessite la présence d'ions H^+ libres, au contraire de l'hydrogénation, laquelle doit alors mettre en jeu une espèce superficielle dérivant de l'acide non dissocié. En effet, l'acide triméthylacétique bien que légèrement moins dissocié que l'acide acétique, conduit à un taux d'hydrogénation de 50 % car son adsorption est stériquement gênée. L'augmentation de la force ionique du milieu (par addition de sels) favorise l'ionisation de l'acide et diminue très nettement le taux d'hydrogénation.

Mais il se manifeste en plus une protection spécifique de la triple liaison avec certains cations, présents même à de faibles concentrations (donc de force ionique négligeable), avec une efficacité dans l'ordre

$$Na^{+} < K^{+} < Ba^{2+} < Ca^{2+} \ll Mn^{2+} < Cr^{3+};$$

il y a sans doute complexation de la liaison triple ([3]). Par contre Li^{+}, Zn^{++}, ... ne présentent pas cet effet.

c. Si le solvant est anhydre mais protonique (par exemple éthanol), il se comporte à peu près comme l'eau. S'il est aprotonique (éther), l'hydrogénation de la triple liaison est nettement inhibée alors que le rendement global de duplication est inchangé (taux d'hydrogénation de 70 % avec CH_3COOH en excès, de 25 % avec la quantité stœchiométrique de cet acide). En effet, la seule espèce pouvant fournir de l'hydrogène est l'acide acétique, et celui-ci le cède en priorité pour réaliser la duplication (aux espèces adsorbées primaires) de telle sorte qu'il n'en reste plus pour l'hydrogénation de la triple liaison, et cela, bien que l'acide soit encore moins dissocié que dans l'eau.

D'autres facteurs ont aussi été étudiés et des résultats détaillés seront publiés ([4]).

Ces faits expérimentaux permettent de proposer une modification du mécanisme de la duplication proposé par J. Wiemann pour les aldéhydes α-insaturés ([5]) et postulant la soudure des deux radicaux R—ĊHOH (R insaturé) et Ph—ĊHOH adsorbés sur le métal. Or dans les conditions où la duplication mixte est prépondérante dans le cas considéré ici, à tout moment, il y a en présence d'une surface assez grande de zinc, un grand nombre de molécules de benzaldéhyde et très peu de propyne-2 al et d'acide (la réaction étant très rapide et consommant au fur et à mesure les molécules réactives ajoutées). D'autre part, le benzaldéhyde seul est peu réactif et la duplication mixte est induite par le propyne-2 al. Il paraît donc probable que la formation de radicaux Ph—ĊHOH adsorbés est peu importante, compte tenu de la faible acidité du milieu (pH entre 6,5 et 7).

Ces raisons, ainsi que d'autres d'ordres expérimental (*voir* la partie II et 4) et théorique ([6]), incitent à proposer un mécanisme mettant en jeu une seule espèce adsorbée

$$HC{=}C{-}\underset{\substack{|\\ ////}}{C}HOH\ (A) \qquad \left[\text{ou } H_2C{=}CH{-}\underset{\substack{|\\ ////}}{C}HOH\ (A')\right]$$

qui polariserait une molécule libre voisine Ph—CHO (en abondance dans le milieu) induisant ainsi la duplication. La triple liaison de l'espèce (A) pourrait s'hydrogéner en présence de molécules d'acide acétique adsorbées pouvant céder des ions hydrure.

Formation des espèces adsorbées A et A′ :

$$HC{\equiv}C{-}CHO + Zn \xrightarrow{(1)} HC{\equiv}C{-}\underset{\overset{|}{\underset{(+)}{\text{////}}}Zn}{CHO^{(-)}} \xrightarrow[RCOOH]{H_2O\ ou}$$

ou

$$HC{\equiv}C{-}CHO + \overset{(+)}{H} \xrightarrow{(2)} HC{\equiv}C{-}\underset{(+)}{CHOH} \xrightarrow{Zn}$$

$$\left.\right\} HC{\equiv}C{-}\underset{\underset{(+)}{\text{////}}}{CHOH} \quad \text{"radical adsorbé" (A)}$$

la réaction (1) est plus probable que (2) compte tenu de la faible acidité du milieu.

$$\underset{\underset{(+)}{\text{////}}}{\overset{CH_3\quad OH}{C}}{-}O^{(-)} \text{ ou } \overset{CH_3}{\underset{O^{(-)}\cdots O\cdots H}{C}} \;(\underset{(+)}{\text{//////}}) \longrightarrow CH_3COO^{(-)} + \frac{1}{2}Zn^{(++)} + \left.\underset{\underset{(+)}{\text{////}}}{H}\right\}^{(-)}$$

$$\underset{\underset{(+)}{\text{////}}}{H^{(-)}} + (A) \xrightarrow{H^+} \underset{(A')}{H_2C{=}CH{-}\underset{\underset{(+)}{\text{////}}}{CHOH}}$$

Formation des glycols mixtes avec Ph—CHO :

$$\begin{matrix} Ph{-}CHO \\ + \\ (A) \end{matrix} \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} \delta^{(-)}O{=}CH{-}Ph \\ \vdots \\ HC{\equiv}C{-}CHOH \\ \underset{(1+\delta)(+)}{\text{//////}} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} {}^{(-)}O{-}CHPh \\ | \\ HC{\equiv}C{-}CHOH \\ \vdots \\ \underset{2(+)}{\text{//////}} \end{matrix} \xrightarrow[RCOOH]{H_2O\ ou} \begin{matrix} HO{-}CHPh \\ | \\ HC{\equiv}C{-}CHOH \\ + \\ Zn^{(++)} \end{matrix}$$

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) J. Wiemann, *Ann. Chim.*, 5, 1936, p. 271.

(2) R. Epsztein, N. Le Goff, S. Holland et I. Marszak, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 259.

(3) R. J. Tedeschi, H. C. Mc Mahon et M. S. Pawlak, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 145, 1967, p. 91.

(4) S. Galaj, *Thèse 3e cycle*, Paris, juin 1971 (sous presse).

(5) J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454.

(6) Y. L. Pascal et M. Loutre (sous presse).

Laboratoire de Chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bât. F, 9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes σ-alcoyles et σ-acyles du π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle, contenant une insaturation oléfinique.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Mérour**, **Claude Charrier**, **Jean-Louis Roustan** et **Jean Benaïm**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes σ-alcoyles et σ-acyles du fer sont obtenus par action des bromures d'alcoyles et des chlorures d'acide sur l'anion complexe du fer. L'irradiation d'un composé σ-homoallylique a été étudiée. Des réactions de *cis*-migration en présence de phosphine ont été effectuées sur les complexes σ-alcoyles.

Récemment ([1]), nous avons montré que l'action de l'anion du π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle sur des halogénures β-alléniques conduit, par chauffage, à la formation de composés σ-π-acyles qui présentent une complexation de la double liaison terminale de l'allène sur le métal.

L'étude des interactions entre un métal de transition et une insaturation a été étendue au cas d'une double liaison.

Les complexes σ du fer (I) sont obtenus par action de l'anion π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle sur les bromures insaturés correspondants [([3]), ([6])].

$$[Fe]^{-}Na^{+} + Br(CH_2)_n\text{—}CH=CH\text{—}R \xrightarrow[THF]{} [Fe]\text{—}(CH_2)_n\text{—}CH=CH\text{—}R \quad (I)$$

$$[Fe] = \pi C_5H_5Fe(CO)_2; \quad n = 2,3; \quad R = H, CH_3.$$

La réaction a lieu à température ambiante; elle est terminée en quelques heures; les dérivés (I), huiles ambrées, sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine. Les rendements sont de l'ordre de 75 %.

L'action du tosylate de cyclopropyl méthyle sur l'anion du fer, dans les mêmes conditions expérimentales, conduit au composé σ conservant la structure cyclopropanique :

$$[Fe]^{-}Na^{+} + TsO\text{—}CH_2\text{—}\underset{\diagdown\ \diagup \atop CH_2}{CH\text{—}CH_2} \rightarrow [Fe]\text{—}CH_2\text{—}\underset{\diagdown\ \diagup \atop CH_2}{CH\text{—}CH_2} \quad (I)$$

Une transposition du type homoallylique possible avec d'autres métaux ([3]) semble donc peu probable dans le cas du fer.

Le composé (I) ($n = 2$) présente une bande d'absorption en ultraviolet ($\lambda_{max} = 350$ mμ; $\varepsilon = 765$); il a été irradié, en solution dans le pentane (20 h, lampe « Hanovia » haute pression), à partir de 325 mμ.

TABLEAU I

$[Fe]-\underset{K}{CH_2}-\underset{L}{CH_2}-\underset{A}{CH}=\underset{BC}{CH_2}$

	C_5H_5	K	L	A	B, C	
δ (*)....	4,75	1,50	2,18	5,8	4,90	–
mult....	1	3	4	m	m	–

$[Fe]-\underset{K}{CH_2}-\underset{L}{CH_2}-\underset{A}{CH}=\overset{t}{\underset{B}{CH}}-\underset{M}{CH_3}$ (**)

	C_5H_5	K	L	A, B	M	
δ (*)....	4,75	1,40	2,10	5,5+	1,65	–
mult....	1	m	m	m	2	–
			+ (J_{AB} = 17)			

$[Fe]-\underset{K}{CH_2}-\underset{L}{CH_2}-\underset{M}{CH_2}-\underset{A}{CH}=\underset{BC}{CH_2}$

	C_5H_5	K, L	M	A	B, C	
δ (*)....	4,75	1,55	2,12	5,7	5,05	–
mult....	1	m	m	m	m	–

(Fe)-CH_2-cyclopropyle (H_A, H_B, H_C)

(***)	C_5H_5	K	C, A	B		
δ (*)....	4,35	1,45	0,61	0,23	–	–
mult....	1	2	m	m	–	–

$C_5H_5Fe(CO)$ ← π-crotyle (H_C, H_B, H_A, CH_3, H_D)

	C_5H_5	A	B	C	D	CH_3
δ (*)....	4,51	4,2	3	1,05	4,10	0,75

J_{AB} = 6,8; J_{AC} = 10,8; J_{BD} = 1,2
J_{CB} = 1,8; J_{DCH_3} = 6,3

$C_5H_5Fe(CO)$ ← π-crotyle (H_C, H_B, H_A, H_D, CH_3)

	C_5H_5	A	B	C	D, CH_3	
δ (*)....	4,47	4,2	2,62	0,37	1,65	–

J_{AB} = 6,8; J_{AC} = 11; J_{BD} < 0,5;
J_{BC} = 1,8

(*) « Varian » A 60, solution $CDCl_3$, TMS interne, δ en 10^{-6}, J en hertz.
(**) *t* : *trans* (à partir de l'halogénure *trans*).
(***) Solution C_6D_6.
mult : multiplicité; m : multiplet.
Infrarouge : 2 bandes $\nu_{C=O}$ intenses à 2 010 et 1 940 cm^{-1}; 1 bande $\nu_{C=O}$ à 1 940 cm^{-1} pour les complexes π-(liquide pur, « Perkin-Elmer » 457).

On obtient dans ces conditions un mélange d'isomères π-crotyliques dont la structure syn et anti [(4), (5)] a été déterminée par RMN.

$[Fe]-(CH_2)_2-CH=CH_2 \xrightarrow{U.V.}$ CpFe(CO) ← π-crotyle (anti 35 %) + CpFe(CO) ← π-crotyle (syn 65 %)

Ces composés peuvent être également obtenus par irradiation d'un composé σ-crotylique du fer (6). Dans le cas du molybdène, des composés π-allyliques sont obtenus directement par la réaction de bromures homo-allyliques sur l'anion complexe du molybdène (7).

Les réactions de *cis* migration passent vraisemblablement par un intermédiaire ayant un site de coordination vacant sur le métal [(8), (9)] qui peut être ensuite occupé par une phosphine tertiaire. Au cours d'une telle réaction, il peut y avoir compétition entre la phosphine et une insaturation portée par la chaîne carbonée, conduisant alors à des composés σ-π-acyles (1).

Les composés (I) ont été chauffés dans l'acétonitrile à 55°C, pendant 4 jours, en présence de triphényl-phosphine : on isole les composés (II) avec un rendement de l'ordre de 30 %. Il ne se forme pas, dans ce cas, de complexe du type σ-π-acyle.

$$\pi\text{-CpFe(CO)}_2\text{—(CH}_2)_n\text{—CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{P}\varphi_3]{\text{CH}_3\text{CN}} \pi\text{-CpFe(CO)(P}\varphi_3)\text{—C(=O)(CH}_2)_n\text{—CH=CH}_2$$

(I) (II)

$n = 2$; F 130°C

$n = 3$; F 115°C

TABLEAU II

$C_6H_5Fe(CO)(P\varphi_3)$—C(=O)—CH_MH_N—$CH_{2\,X}$—CH_C=CH_AH_B

	MN	X	C	A	B	
δ (*).	2,77	1,90	5,50	4,90	4,70	–
mult.	12	m (4)	m	m	m	–

$J_{MN} = 16$; $J_{MX} = J_{NX} = 7$

$C_6H_5Fe(CO)(P\varphi_3)$—C(=O)—CH_MH_N—$CH_{2\,X}$—$CH_{2\,Y}$—CH_C=CH_AH_B

	MN	X	Y	C	A	B
δ (*).	2,72	1,25	1,75	5,60	4,98	4,75
mult.	(12)	m (5)	m (4)	m	m	m

$J_{MN} = 17$; $J_{MX} = J_{NX} = 7$

(*) « Varian » A 60, solution $CDCl_3$ + TMS interne. δ en 10^{-6}, J en hertz.

Le fer se comportant comme un centre d'asymétrie, les protons M et N sont inéquivalents [(9), (11)]. Le cyclopentadiène résonne en un doublet à 4,40 ($J_{PH} = 1$).

Infrarouge : 2 bandes $\nu_{C=O}$ à 1 910 et 1 600 cm^{-1} (KBr « Perkin-Elmer » 457).

Les composés (I) ($n = 2$) chauffés dans l'acétonitrile à 90°C pendant trois jours, en l'absence de phosphine, conduisent à la formation de complexes σ-acyles (III) avec un faible rendement (15 %) :

$$[\text{Fe}]\text{—(CH}_2)_2\text{—CH=CH—R} \xrightarrow[\Delta]{\text{CH}_3\text{CN}} [\text{Fe}]\text{—C(=O)—(CH}_2)_2\text{—CH=CH—R}$$

(I) (III)

R = H, CH

Ces composés σ-acyles peuvent aussi être obtenus à partir des chlorures d'acides correspondants sur l'anion du fer (10) :

$$[\text{Fe}]\text{Na} + \text{CH}_2\text{=CH—(CH}_2)_n\text{—C(=O)Cl} \xrightarrow{-78^\circ\text{C}} [\text{Fe}]\text{—C(=O)—(CH}_2)_n\text{—CH=CH}_2$$

$n = 1, 2, 3$

(III)

Les composés (III) sont des huiles purifiables par chromatographie sur colonne d'alumine (Rdt 20 %).

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) J. Benaïm, J. Y. Mérour et J. L. Roustan, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 983.
(2) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Chem.*, 3, 1956, p. 104.
(3) J. D. Roberts, M. S. Silver, F. R. Shafer, J. E. Nordlander et C. Ruchardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2646.
(4) J. A. Bertrand, H. B. Jonassen et D. W. Moore, *Inorg. Chem.*, 1963, p. 601.
(5) C. A. Reilly et H. Thyret, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5144.
(6) M. L. H. Green et P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 189, (et à paraître).
(7) Résultats à paraître.
(8) M. Green et P. J. Craig, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 157.
(9) M. Green et D. J. Westlake, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 367.
(10) R. B. King et M. B. Bisnette, *J. Orgametal. Chem.*, 2, 1970, p. 15.
(11) H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, p. 249.

Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et réactivité des ynamines silylées.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Ficini** et M[me] **Annie Duréault**, présentée par M. Henri Normant.

Les aminoacétylures de lithium **2** préparés par réaction de deux équivalents de butyllithium sur les polychloroénamines **1**, sont alcoylés par le chlorure de triméthylsilyle pour conduire, avec d'excellents rendements, aux ynamines silylées **3**. Ces ynamines sont susceptibles de réagir avec des agents électrophiles variés, mais sont dans l'ensemble moins nucléophiles que leurs homologues substitués par des groupements alcoyle. L'action des nucléophiles (OH^-, H^-) provoque la rupture de la liaison silicium-carbone acétylénique.

L'action de deux équivalents de butyllithium sur les polychloroénamines **1** [1] engendre les aminoacétylures de lithium **2** [2a] qui sont d'excellents précurseurs d'ynamines variées [2].

Nous décrivons ici l'alcoylation des lithiens **2** par le chlorure de triméthylsilyle qui conduit avec d'excellents rendements à une nouvelle classe d'ynamines : les ynamines silylées **3** [3].

$$\underset{\mathbf{1}}{\overset{Cl}{\underset{A}{>}}C{=}CClNRR'} \xrightarrow{2\,BuLi} \underset{\mathbf{2}}{LiC{\equiv}CNRR'} \xrightarrow{(CH_3)_3SiCl} \underset{\mathbf{3}}{(CH_3)_3SiC{\equiv}C{-}NRR'} \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\mathbf{4}}{CH_3{-}CONRR'}$$

a : A = H, R = R′ = C_6H_5; b : A = Cl, R = C_6H_5, R′ = CH_3; c : A = Cl, R = R′ = C_2H_5

Mode opératoire. — Le chlorure de triméthylsilyle (0,12 mole) en solution dans l'éther, est additionné (température ambiante) à l'aminoacétylure de lithium **2** préparé à partir de 0,1 mole de polychloroénamine **1** et 0,25 mole de BuLi [2]. La réaction est exothermique et après agitation 2 h à température ordinaire, on hydrolyse à 0° par une solution d'ammoniaque à 20 %. Les caractéristiques physiques des ynamines **3** sont les suivantes :

N, N-diphénylamino-1 triméthylsilyl-2 éthyne **3** *a* : $É_{0,05}$ 112°. Infrarouge (film), $\nu_{C\equiv C}$ 2 160 cm^{-1}; RMN [4] (CCl_4) : 0,2.10^{-6}, *s* (9 H); 7,2.10^{-6} *m* (10 H); Rdt 70 %.

N-méthyl, N-phénylamino-1 triméthylsilyl-2 éthyne **3** *b* : $É_{0,1}$ 65°. Infrarouge (CCl_4), 2 160 cm^{-1}; RMN (CCl_4) 0,2.10^{-6}, S (9 H); 3,2.10^{-6} *s* (3 H); 6,7-7,3.10^{-6} *m* (5 H); Rdt 85 %.

N, N diéthylamino-1 triméthylsilyl-2 éthyne **3** *c* : $É_{13}$ 63°. Infrarouge (film), 2 150 cm^{-1}; RMN (CCl_4) 0,05.10^{-6} *s* (9 H); 1,2.10^{-6} *t* (6 H); 2,9.10^{-6} *q* (4 H); Rdt 65 %.

Ces ynamines s'hydrolysent rapidement, en milieu acide dilué, pour conduire aux acétamides correspondantes **4**, dans lesquelles, comme on pouvait s'y attendre [5a] le groupe triméthylsilyle a disparu. Nous avions

donc pensé que la réactivité de ces ynamines serait suffisante pour leur permettre de remplacer avantageusement les ynamines vraies du type **6** plus difficile d'accès ([2a]). Il est apparu à l'expérience que c'est souvent le cas, mais que les ynamines silylées sont dans l'ensemble moins réactives vis-à-vis des agents électrophiles que leurs homologues dans lesquels le carbone acétylénique est substitué par un radical carboné.

C'est ainsi que l'ynamine **3** *c*, la plus nucléophile de ces trois ynamines réagit avec l'angélicalactone dans l'acétonitrile pour conduire, avec un rendement de 50 % au produit d'addition **5** (F 56°) identique à celui qui est obtenu par réaction avec le N, N-diéthylaminoacétylène **6** *c*, dans des conditions plus douces ([6]).

3 *c* + [angélicalactone, H_3C, O, O] $\xrightarrow[\text{Rdt } 50\,\%]{80° - 4\text{h}}$ [lactone, H_3C, O, O, $=C(N(Et)_2)(CH_3)$] **5**

Rdt 45 % ↑ 25° — 3h

[angélicalactone, H_3C, O, O] + $HC{\equiv}C{-}N(Et)_2$ **6** *c*

Cette même ynamine **3** *c* réagit avec le chlorocarbonate d'éthyle (2 h à 25° dans l'acétonitrile, ou 1 h à 65° dans le tétrahydrofuranne) pour donner après hydrolyse du milieu réactionnel, l'ester-amide de l'acide malonique **8** ($\acute{E}_{12}$ 140°) avec 45 % de rendement, alors que l'ynamine alcoylée **7** conduit (1 h à 65°) dans le THF) à l'ester-amide de l'acide méthylmalonique **9** ($\acute{E}_{12}$ 135°) avec un rendement de 80 %.

$$\mathbf{3}\,c \xrightarrow{\text{Cl–COOEt}} \left[(CH_3)_3Si{-}\underset{\substack{|\\ COOEt}}{C}{=}C{=}N^{\oplus}(Et)_2\,Cl^{\ominus}\right] \xrightarrow{H_2O} \underset{\mathbf{8}}{EtOOC{-}CH_2{-}CON(Et)_2}$$

$$\underset{\mathbf{7}}{Me{-}C{\equiv}C{-}N(Et)_2} \xrightarrow[2°\ H_2O]{1°\ \text{Cl-COOEt}} \underset{\mathbf{9}}{EtOOC{-}CH(Me){-}CON(Et)_2}$$

La réaction avec les dérivés carbonylés est rapide en présence $MgBr_2$. Le benzaldéhyde réagit par exemple avec **3** *c* (3 h au reflux dans l'éther en présence de $MgBr_2$) pour donner le N, N-diméthylamide α triméthylsilylé **10** *c*, qui s'isomérise partiellement par distillation en **11** *c*, pour conduire à un mélange ($\acute{E}_{0,1}$ 112-113°, Rdt 75 %) des deux isomères : **10** *c* [RMN : 0.10^{-6}, *s* (9 H) ; 7.10^{-6} *s* (1 H)] et **11** *c* (RMN : $0{,}2.10^{-6}$ *s* (9 H) ; $6{,}6.10^{-6}$ *s* (1 H)].

$$\mathbf{3}\,c + C_6H_5CHO \rightarrow \underset{\mathbf{10}\,c}{\left[(CH_3)_3Si\right]\left[O{=}C(N(Et)_2)\right]C{=}C(C_6H_5)(H)} \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} \underset{\mathbf{11}\,c}{\left[(CH_3)_3Si\right]\left[O{=}C(N(Et)_2)\right]C{=}C(H)(C_6H_5)}$$

Comme c'est le cas en ce qui concerne les acétyléniques substitués par des groupements silyle ([5b]) les agents nucléophiles forts peuvent couper les liaisons silicium-carbone acétylénique de ces ynamines silylées. L'action sur **3** *a* de la soude dans l'alcool aqueux (reflux 2 h) ou celle de l'hydrure de sodium dans HMPT (100°, 1 h) ([7]) suivie d'hydrolyse, conduit quantitativement à l'ynamine vraie correspondante **6** *a* :

$$\underset{\mathbf{3}\,a}{(CH_3)_3Si{-}C{\equiv}C{-}N(C_6H_5)_2} \xrightarrow[\substack{1°\ HNa\ (HMPT)\\ 2°\ H_2O}]{\substack{OH^-\\ EtOH/H_2O}} \underset{\mathbf{6}\,a}{HC{\equiv}C{-}N(C_6H_5)_2}$$

Lorsqu'on s'adresse à l'ynamine silylée **3** *c*, la réaction est plus difficile puisqu'avec l'hydrure de sodium dans HMPT, il reste encore 30 % d'ynamine **3** *c* récupérée après 4 h à 80°. Avec la soude hydroalcoolique on ne peut éviter l'hydratation de la triple liaison de l'ynamine **3** *c* en N, N-diéthylacétamide.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

([1]) A. J. Speziale et L. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1868.
([2]) (*a*) J. Ficini et C. Barbara, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 871 et 1965, p. 2787; (*b*) J. Ficini, C. Barbara et A. Duréault, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1496; (*c*) M. E. Kuehne et P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4406; (*d*) J. Ficini, J. d'Angelo, J. P. Genêt et J. Noiré, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1569.
([3]) A. Duréault, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Paris, 1970; H. G. Viehe et A. Lambert, Mémoire de Licence, Louvain, 1970.
([4]) « Varian » T.60, 60 MC, Référence interne tétraméthylsilane.
([5]) V. Bazant, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, 1, 1965 : (*a*) p. 219, (*b*) p. 214.
([6]) J. Ficini et J. P. Genet, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1565.
([7]) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1872.

Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction d'addition des organomagnésiens de méthyle sur la trétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3.* Note (*) de MM. **Constantin Georgoulis**, **Bernard Gross** et **Jean-Claude Ziegler**, présentée par M. Henri Normant.

Le diméthylmagnésium s'additionne plus rapidement que le réactif mixte, il ne le fait que par une seule liaison C—Mg. Le bromure de magnésium ne réactivant pas la seconde liaison C—Mg, l'équilibre de Schlenk n'intervient pas.

Des nombreuses études relatives à la constitution des réactifs de Grignard il ressort que celle-ci est fonction de nombreux facteurs : le solvant, la nature de l'halogène, la structure du radical carboné et la concentration.

Par ailleurs, la nature de leur action sur un dérivé carbonylé dépend, en grande partie, de la structure de celui-ci. La possibilité d'une énolisation et l'encombrement stérique sont des facteurs dont l'importance a été reconnue depuis longtemps.

Nous avons étudié l'action des organomagnésiens de méthyle sur la tétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3 (pivalone) dans le tétrahydrofuranne (THF). Le réactif symétrique ne réagit que par une seule de ses deux liaisons C—Mg (tableau I). Cet arrêt ($k_2 \simeq 0$) de la réaction après consommation d'une seule mole de pivalone, ne peut s'expliquer que par la stabilité [1] et le peu de réactivité de l'alkoxymagnésien.

$$CH_3MgCH_3 \xrightarrow[\text{pivalone}]{k_1} CH_3-\underset{t\text{-Bu}}{\overset{t\text{-Bu}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-MgCH_3 \xrightarrow[\text{pivalone}]{k_2} \left[(t\text{-Bu})_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-O\right]_2 Mg$$

La réaction (IV) a été exploitée de trois manières différentes :

a. Adjonction à la fin de la manipulation d'un équivalent de $MgBr_2$ et l'on maintient 48 h à 66°. La réaction ne se poursuit pas, le rendement reste de 47 %.

b. Traitement par le bromure de crotyle en excès et l'on dose le brome minéralisé : 0,42 mole/l.

c. Hydrolyse; on recueille 115 cm³ de gaz (théorie 110).

La magnésien mixte, par contre, réagit jusqu'à la disparition de la liaison C—Mg (tableaux I et II).

Mais l'adjonction d'halogénure de magnésium à un magnésien symétrique ayant déjà partiellement réagi par une liaison C—Mg, ne réactive pas la deuxième liaison.

L'équilibre (1) ne se déplace pas vers la droite :

$$(1)\quad CH_3-Mg-O-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + MgBr_2 \rightleftharpoons CH_3MgBr + Br-Mg-O-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

TABLEAU I

Rapport pivalone/Me_2Mg	Rendement addition obtenu (%)	Rendement addition calculé (%)
(I) 1	98	100
(II) 4/3	78	75
(III) 3/2	68	67
(IV) 2	47	50
(V) $\frac{\text{Pivalone}}{\text{MeMgBr}} = 1$	99	100

$(CH_3)_2Mg$ = 0,43 mole/l; les solutions sont gardées à 66° pendant 48 h, puis analysées. Solvant : THF.

TABLEAU II

CH_3MgX + *Pivalone*

Temps (h)	0,25	0,5	1	2	4	24
X = CH_3 (Rdt %)	57	68	76	85	90	99
X = Cl (Rdt %)	40	48	56	65	74	90
X = Br (Rdt %)	26	36	46	52	61	82

CH_3MgCH_3 = 0,43 mole/l; Pivalone = 0,43 mole/l; T = 66°.
$CH_3Mg—X$ = 0,43 mole/l; Pivalone = 0,43 mole/l; T = 66°.

Si cet apport de $MgBr_2$ est fait avant la réaction avec la pivalone, l'organomagnésien se comporte comme un mixte, que cet apport soit fait à la cétone ou au magnésien symétrique.

Les rendements sont, dans les deux cas, de l'ordre de 95 % en alcool d'addition.

Ces résultats montrent :

— que l'alkoxymagnésien est stable en présence de $MgBr_2$ et, peu ou pas réactif sur la pivalone;

— qu'en présence d'halogénure, seule l'entité CH_3MgBr réagit et donc existe, car le réactif symétrique réagissant plus rapidement que le mixte, bloquerait la réaction vers 50 %; en d'autres termes, l'équilibre de Schlenk :

$$2\,RMgBr \rightleftharpoons RMgR + MgBr_2 \quad (2)$$

est si fortement déplacé vers le réactif mixte que son effet est nul.

De plus, le déplacement vers la gauche de cet équilibre est plus rapide que la réaction d'addition.

Ces résultats sont en bon accord avec des observations en spectroscopie infrarouge et de résonance magnétique nulcéaire [(2), (3)] qui soulignent que ce réactif, dans le THF, est en majeure partie sous forme mixte.

Le traitement du diméthylmagnésium par un demi-équivalent d'un alcool permet la préparation, dans la mesure où il ne se dismute pas, d'un alkylalkoxymagnésium. On observe une diminution de la réactivité de la liaison carbone-magnésium dans l'ordre méthanol, éthanol, isopropanol, tertiobutanol et tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3. Ces deux aspects, dismutation et réactivité, font l'objet d'une étude en cours.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) G. E. Coates, J. A. Heslop, M. E. Redwood et D. Ridly, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 1118.

(2) R. M. Salinger et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1782.

(3) G. E. Parris et E. C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1206.

C. G. :
Laboratoire de Chimie organique,
C. N. R. S.-E. R. 84
associée à Paris VI,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e;

B. G. et J.-Cl. Z. :
Laboratoire de Chimie organique,
3, *Université de Nancy I,*
Case officielle 72,
54-*Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du lithium-diméthyl-cuivre aux oxydes de phosphine diphénylés alléniques.* Note (*) de M. **Jacques Berlan**, Mlle **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Le lithium-diméthyl-cuivre s'additionne aux oxydes de phosphine diphénylés alléniques pour conduire à des dérivés phosphorylés allyliques méthylés en β du groupe phosphorylé. L'action *in situ* de l'iodure de méthyle sur l'organométallique intermédiaire conduit à une méthylation en α du groupe phosphorylé, indiquant une addition du cuprate sur la double liaison 1-2.

Les systèmes alléniques porteurs de groupes attracteurs tels que $\overset{O}{\overset{\uparrow}{P}}(OR)_2$ [1], COOH [2], COOR [3], SO_2 [4], se prêtent à des additions nucléophiles sur la liaison multiple activée. Les recherches effectuées dans ce domaine tant d'un point de vue synthétique que théorique ont mis en jeu essentiellement des nucléophiles [6] de type thiolate [1], alcoolate [5], anions dérivés de méthylènes acides [1], amine [5].

Excepté dans le cas des cétones alléniques qui se comportent comme des cétones α, β-éthyléniques [7], l'action d'organométalliques de type Grignard ne semble pas avoir été étudiée sur les substrats précités.

Le caractère attracteur du groupe diphényl-phosphine-oxyde — analogue à celui du groupe carbétoxy [8] — confère aux composés de formule générale **1** le pouvoir d'additionner des nucléophiles sur la double liaison 1.2 activée :

$$\underset{R_2}{\overset{R_1}{>}}\underset{3}{C}=\underset{2}{C}=\underset{1}{C}<\begin{matrix}\overset{O}{\overset{\uparrow}{P}}(C_6H_5)_2\\ R_3\end{matrix}$$

1

Ainsi l'addition d'organométalliques sur les composés **1** conduit à des composés allyliques substitués sur le carbone en β du groupe phosphorylé.

Le méthyl-lithium utilisé à basse température ne conduit que très rarement à des composés d'addition. Les produits de cette réaction dépendent essentiellement de la nature des groupes fixés sur le système allénique : lorsque l'un des substituants est un proton, un dégagement gazeux est observé, indiquant la métallation de l'allénique; l'anion en résultant, qui n'a pas été mis clairement en évidence, évolue vers des polymères non identifiés ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) ou se protone à l'hydrolyse pour donner l'oxyde de phosphine allénique d'origine ($R_1 = H$, $R_2 = t$-but., $R_3 = C_6H_5$).

Dans le cas où $R_1 = R_2 = C_6H_5$, $R_3 = CH_3$, le méthyl-lithium conduit au composé d'addition **2**,

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C=C(CH_3)-CH(CH_3)-P(\rightarrow O)(C_6H_5)_2 \end{array}$$

2

Par contre, les cuprates complexes dont les propriétés intéressantes ont été largement décrites dans la littérature [([9]), ([10])] s'avèrent être des réactifs de choix vis-à-vis des composés alléniques **1**, les réactions secondaires étant limitées.

La généralité de ces additions a été examinée avec le lithium-diméthyl-cuivre.

Mode opératoire. — A une solution de lithium diméthyl-cuivre [préparée selon Gilman ([11]), par addition de 4.10^{-3} mole de méthyl-lithium à 2.10^{-3} mole d'iodure de cuivre en suspension dans l'éther anhydre] est ajouté à — 10° une solution, dans le THF, de $\mathbf{2.10^{-3}}$ mole d'oxyde de phosphine diphénylé allénique **1**.

Après 15 mn, l'hydrolyse est effectuée à 0° par une solution saturée de chlorure d'ammonium.

Le produit extrait par un mélange éther-THF (50 : 50) est recristallisé dans un mélange benzène-hexane $\simeq$ 30/70.

Les principaux résultats sont groupés dans le tableau.

$$R_2R_1C=C=C(R_3)-P(\rightarrow O)(C_6H_5)_2 \xrightarrow[2°\ H_2O,\ NH_4Cl]{1°\ [(CH_3)_2Cu]Li} R_1R_2C=C(CH_3)-CH(R_3)-P(\rightarrow O)(C_6H_5)_2$$

1 **3**

Dans tous les cas, un seul produit a été isolé par cristallisation. La géométrie *trans* ou *cis* de la double liaison (CH_3 *trans* par rapport à R_1 si $R_2 = H$) n'a pas été déterminée.

Les résultats du tableau montrent toutefois que l'encombrement stérique sur le carbone 3 ne semble pas avoir une influence déterminante sur le rendement de l'addition.

Les disparités des rendements observées pour ces réactions peuvent s'expliquer par l'influence de la température : les conditions uniques de température dans lesquelles ont été réalisées ces réactions pouvant favoriser ou défavoriser certains substrats.

L'étude de l'ensemble des phénomènes impliqués dans ces réactions a été abordée à l'aide du propadiène 1.2-diphényl phosphine oxyde (**1**,

R_1	R_2	R_3	Rdt (%) ([a])	F (°C)	δ CH_3	δ R	δ R_2	δ R_3 ([c])	H ([d])
H	H	H	49	146	108	291	282	187	
H	H	CH_3	71	liq.	104	289		81	188
H	H	C_6H_5 ([b])	53	230	106	320	293	–	248
H	C_6H_5	H	20	126	115	367	–	194	
H	CH_3	H	84	116	105,5	323	78	188	
CH_2—$(CH_2)_3CH_2$		H	41	136	104	–	–	192	
H	CH_3	C_6H_5 ([b])	37	249	101	344	86	–	242
H	C_4H_9	C_6H_5 ([b])	16	210	107,5	329	52	–	241
H	⬡—	C_6H_5 ([b])	50	206	102	325	–	–	242
C_6H_5	C_6H_5	CH_3 ([b])	69	197	97	–	–	69	194

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60, solvant $CHCl_3$, étalon interne TMS. Les déplacements chimiques sont exprimés en hertz.

([a]) Les rendements sont évalués en poids de produit pur cristallisé (pour les solides) ou en poids de produit pur séparé par chromatographie préparative pour ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$). Le composé allénique n'ayant pas réagi a été mis en évidence dans les eaux mères de la cristallisation.

([b]) La position en RMN des protons de ce phényle ne peut être distinguée de celle des protons des phényles du groupe phosphorylé.

([c]) Lorsque $R_3 = H$, le CH_2 en α du phosphoryle est un doublet ou un quadruplet (2 H).

([d]) $J_{pH} =$ Hz ($R_3 = H$); $J_{pH} = 9$ à 8 Hz ($R_3 = C_6H_5$ ou CH_3).

([e]) Obtenu par action de CH_3Li.

$R_1 = R_2 = R_3 = H$); ainsi lorsque le lithium-diméthyl-cuivre est opposé à ce dernier à 0° le produit de duplication ci-dessous est obtenu avec un rendement de 42 %.

$$
\begin{array}{c}
CH_2{=}C(CH_3)—CH—P(\rightarrow O)—(C_6H_5)_2 \\
| \\
CH_2{=}C(CH_3)—CH—P(\rightarrow O)—(C_6H_5)_2
\end{array}
$$

4

L'isolement de ce composé indiquerait que le centre réactif de l'organométallique formé au cours de la réaction est en α du groupe phosphoryle.

Ceci est confirmé par l'action *in situ* de l'iodure de méthyle sur le mélange réactionnel formé par addition de l'oxyde de phosphine 1 ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) au lithium-diméthyl-cuivre : le composé **3** ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$) a été isolé; il est obtenu indépendamment par l'action directe du lithium-diméthyl-cuivre sur le composé **1** ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$).

Un organométallique réactif résultant d'une addition 1-2 semble donc impliqué dans ces réactions.

L'étude du mécanisme et de la stéréochimie de ces réactions, ainsi que celle de leurs applications synthétiques sont actuellement en cours.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) A. N. Pudovik, N. G. Khusainova et T. A. Abdulina, *Zuhr. Obs. Khim.*, 37, 1967, p. 860.

(2) J. J. Drusdale, H. B. Stevenson et W. H. Sharkey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4908.

(3) E. R. H. Jones, G. Eglinton, G. H. Mansfield et M. C. Whitting, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3197.

(4) C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5856.

(5) C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5875.

(6) M. Caserio, *Selec. Org. Transf.*, 1, 1970, p. 239-299.

(7) M. Bertrand et J. Legras, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6926.

(8) J. J. Monagle, V. James, Mengenhauser et David A. Jones, *J. Org. Chem.*, 32 (8), 1967, p. 2477.

(9) H. O. House, W. L. Respess et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3128.

(10) Communication orale de Mme H. Rivière.

(11) H. Gilman, Reuben G. Jones et L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1630.

Équipe de Recherche du C. N. R. S. nº 11, associée au Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse du paranitrophényl-2 oxétanne à partir du paranitrobenzaldéhyde.* Note (*) de Mme CATHERINE SCHAAL, présentée par M. Henri Normant.

Le paranitrophényl-2 oxétanne est obtenu à partir du paranitrophényl-1 propanediol-1.3 préparé par réduction de l'hydroxy-3 paranitrophényl-3 propionate d'éthyle à l'aide de l'hydrure d'aluminium dissous dans le tétrahydrofuranne.

Il n'est pas possible d'obtenir le paranitrophényl-2 oxétanne (I, R = NO_2) par la méthode décrite par Searles [1] (schéma 1), car le caractère électro-attracteur du substituant ne permet pas la formation de la chloro-3 paranitropropiophénone (II, R = NO_2) par condensation de Friedel et Crafts entre le chlorure de l'acide chloro-3 propionique et le nitrobenzène.

Schéma 1

R—C_6H_4 + Cl—CH_2—CH_2—COCl $\xrightarrow{AlCl_3}$ R—C_6H_4—C(=O)—CH_2—CH_2Cl (II)

$\xrightarrow[\text{acétylation}]{\text{réduction}}$ R—C_6H_4—CH(OAC)—CH_2—CH_2Cl (III)

$\xrightarrow[KOH]{NaOH}$ R—C_6H_4—CH<(CH_2)(CH_2)>O (I)

Le chloro-3 paranitrophényl-1 acétate de propyle (III, R = NO_2) ne peut être préparé par nitration directe du chloro-3 phényl-1 acétate de propyle (III, R = H). Cette nitration effectuée, soit en milieu sulfurique, soit en présence d'anhydride acétique, ne conduit qu'à un mélange d'aryl-chloroesters ortho- et paranitrés qui n'ont pu être séparés ni par chromatographie sur couche mince, ni par chromatographie en phase vapeur.

La synthèse du paranitrophényl-2 oxétanne a donc été entreprise en choisissant comme première étape la réaction de Reformatsky entre le bromacétate d'éthyle et le paranitrobenzaldéhyde. L'hydroxy-3 paranitrophényl-3 propionate d'éthyle est ensuite réduit en paranitrophényl-1 propanediol-1.3, qui, après réaction avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de calcium, conduit au mélange des deux chloroacétates. Soumis à l'action de la soude, ce mélange subit la réaction de Williamson intramoléculaire et conduit au paranitrophényl-2 oxétanne. Cette suite de réaction est indiquée dans le schéma 2.

Schéma 2

$NO_2-C_6H_4-CHO$ + Br—CH_2—COOEt

$\xrightarrow{Zn}$ $NO_2-C_6H_4$—CHOH—CH_2—COOEt

$\xrightarrow[THF]{AlH_3}$ $NO_2-C_6H_4$—CHOH—CH_2—CH_2OH

$\xrightarrow[Cl-CO-CH_3]{CaCl_2}$ $NO_2-C_6H_4$—CH—CH_2—CH_2 (Cl(OAC)O OAC(Cl))

$\xrightarrow[KOH]{NaOH}$ $NO_2-C_6H_4$—CH<(CH_2)(O)>CH_2

Synthèse de l'hydroxy-3 paranitrophényl-3 propionate d'éthyle. — Cet ester est obtenu par la réaction de Reformatsky dans le diméthoxyméthane (méthylal) à basse température selon Curé et Gaudemar [2]. La formation de l'ester paranitrocinnamique provenant d'une déshydratation intramoléculaire est ainsi évitée.

Réduction de l'hydroxy-3 paranitrophényl-3 propionate d'éthyle. — La réduction de cet ester ne peut avoir lieu avec l'aluminohydrure de lithium qui réduirait également le groupement nitré. Nous avons cherché quel agent de réduction pouvait réduire la fonction ester sans toucher ni au groupement nitré, ni au radical hydroxyle. Les résultats des différents essais effectués sont résumés dans le tableau. L'étude spectrographique infrarouge permet de constater la disparition de la bande caractéristique de la fonction ester à 1 710 cm^{-1}. Les spectres de résonance magnétique nucléaire indiquent, d'une part, le degré de réduction par disparition du doublet des protons méthyléniques en α de la fonction alcool et de la fonction carbonyle et, d'autre part, le degré d'attaque du groupement nitré par apparition d'un singulet correspondant aux protons NH_2.

Brown et Yoon [[5a], [5b]] ont étudié le comportement de l'hydrure d'aluminium vis-à-vis des différentes fonctions de notre molécule. En particulier, ces auteurs ont montré que AlH_3 est sans action sur les dérivés nitrés et sur les alcools, alors que cet hydrure réduit la fonction ester. Cependant, la réduction de l'hydroxy-3 paranitrophényl-3 propionate d'éthyle est différente des exemples cités par ces auteurs, car la présence du radical hydroxyle en α du noyau aromatique paranitré d'une part, et en β de la fonction ester, rend la réduction exclusive de cette dernière fonction très difficile.

TABLEAU

Agent de réduction	Mole (réducteur / Mole (ester)	Solvant	Durée (h)	Température (°C)	Infra-rouge C=O	RMN NH_2	% alcool formé
$NaBH_4 + CaCl_2$ (3).........	2	THF	5	10	+	—	20
$NaBH_4 + CaCl_2$ (3).........	2	THF	5	65	+	—	30
$NaBH_4 + AlCl_3$ (4).........	2	Diglyme	3	20	+	—	40
AlH_3 (5)..................	1	THF	2	— 5	+	—	20
AlH_3 (5)..................	2	THF	0,25	0	+	—	30
AlH_3 (6)..................	2	Éther	1	35	+	+	60
AlH_3 (5)..................	2	THF	2	+20	—	+	100
AlH_3 (5)..................	2	THF	2	—10	—	—	100

L'hydrure d'aluminium en solution dans le tétrahydrofuranne est le réactif le meilleur pour obtenir le paranitrophényl-1 propanediol-1.3 à partir de l'hydroxy-3 paranitrophényl-3 propionate d'éthyle. Toutefois, la température du milieu réactionnel doit être maintenue vers — 10°, car si celle-ci dépasse 0°, il y a simultanément réduction de l'ester et réduction du groupement NO_2.

CHLOROACÉTYLATION ET CYCLISATION. — Le paranitrophényl-1 propanediol-1.3 est chloroacétylé par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de calcium selon Meltzer et King (7), et le mélange purifié des deux chloroacétates est alors soumis à l'action de la potasse à chaud. Le paranitrophényl-2 oxétanne est alors obtenu avec un rendement de 40 %. Infrarouge : bande caractéristique à 980 cm^{-1} (8).

CONCLUSION. — Cette synthèse du paranitrophényl-2 oxétanne à partir du paranitrobenzaldéhyde est susceptible d'être généralisée pour obtenir des aryl-2 oxétannes parasubstitués par des groupements électroattracteurs ou métasubstitués par des groupements électrodonneurs, qui ne pourraient être préparés par la méthode de Searles à l'exception toutefois du paracyanophényl-2 oxétanne, car l'hydrure d'aluminium réduit également la fonction nitrile (5b).

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) S. SEARLES Jr, K. A. POLLART et E. F. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 948.
(2) J. CURE et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.
(3) L. V. DVORKEN, R. B. SMYTH et K. MISLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 486.
(4) H. C. BROWN, B. C. SUBBA RAO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3164; H. C. BROWN, E. J. MEAD et B. C. SUBBA RAO, *Ibid.*, 77, 1955, p. 6209; H. C. BROWN et B. C. SUBBA RAO, *Ibid.*, 78, 1956, p. 2582.
(5) (*a*) H. C. BROWN et N. M. YOON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1464; (*b*) N. M. YOON et H. C. BROWN, *Ibid.*, 90, 1968, p. 2927.
(6) P. T. LANSBURY, D. J. SCHARF et V. A. PATTISON, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1748.
(7) R. I. MELTZER et J. A. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1355.
(8) G. M. BARROW et S. SEARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1175.

E. N. S. C. P.
Physicochimie des Solutions,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 146,
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérie cycle-chaîne des esters γ-aldéhydes et des acides γ-aldéhydes α, α-diphényl- et α-phényl α-benzyl-succiniques.* Note (*) de MM. **Hervé des Abbayes**, **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Henri Normant.

Les formes isomères ester-aldéhyde vrai (I) et γ-alcoxylactonique (II), α, α-diphényl- et α-phényl-α-benzyl-succiniques ont été préparées. L'isomérisation de la forme (I) en la forme cyclique (II) est irréversible; par contre, la forme γ-hydroxylactonique, pour ces mêmes substituants, est en équilibre réversible avec la forme acide-aldéhyde vrai. L'hydrolyse alcaline de la forme (I) est rendue extrêmement rapide par l'assistance anchimérique du groupement aldéhyde. La morpholine agit sur les γ-hydroxylactones pour conduire, soit à une morpholinolactone, soit au sel de morpholinium-aldéhyde.

L'un d'entre nous ([1]) a récemment montré sur un unique exemple la possibilité d'accéder aux esters-aldéhydes succiniques α, α-disubstitués vrais (I) (pour $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = R_3 = CH_3$); tous les procédés utilisés jusqu'alors, dans le but d'obtenir ces composés, conduisaient en effet, exclusivement à une forme isomère cyclique de type γ-alcoxylactonique (II).

$$(R_1)(R_2)C(CH_2{-}CHO){-}C({=}O)OR_3 \quad \text{(I)} \qquad\qquad (R_1)(R_2)C{-}C({=}O){-}O{-}CHOR_3{-}CH_2 \ \text{(cycle)} \quad \text{(II)}$$

Dans ce travail, nous généralisons la méthode, précisons les conditions d'isomérisation de la forme (I) en la forme (II) et montrons, sur des exemples choisis, les différences de réactivité entre ces deux formes. Les résultats exposés ici portent sur les natures suivantes de R_1 et R_2 :

$$R_1 = C_6H_5, \qquad R_2 = C_6H_5 \quad \text{et} \quad C_6H_5CH_2.$$

Le point de départ de ces synthèses est constitué par les esters-acétals (III), préparés selon A. Brault ([2]); par traitement en milieu hydro-alcoolique acide de ces dérivés, cet auteur a obtenu uniquement les alcoxy-lactones du type (II) ([3]).

$$(R_1)(R_2)C(CH_2CH(OR_4)_2){-}CO_2R_3 \ \text{(III)} \xrightarrow[+H_2O+H^+]{+R_5OH} (R_1)(R_2)C{-}C({=}O){-}O{-}CHOR_5{-}CH_2 \ \text{(cycle)} \ \text{(II)}$$

Par contre, par application du procédé de formolyse des acétals, préconisé par A. Gorgues ([4]), les esters-acétals (III) conduisent quantitati-

vement à la forme ester-aldéhyde vrai (I).

$$\underset{\text{(III)}}{\begin{array}{l} R_1 \\ \quad \rangle C{-}CO_2R_3 \\ R_2 \quad | \\ \quad CH_2CH(OR_4)_2 \end{array}} \xrightarrow[\text{pur}]{\text{acide formique}} \underset{\text{(I)}}{\begin{array}{l} R_1 \\ \quad \rangle C{-}CO_2R_3 \\ R_2 \quad | \\ \quad CH_2CHO \end{array}}$$

pour $R_1 = C_6H_5$, $R_3 = R_4 = CH_3$ $\left\{ \begin{array}{ll} R_2 = C_6H_5 & \text{(F 101°C)}, \\ R_2 = C_6H_5CH_2 & \text{(F 65°C)}. \end{array} \right.$

La forme (II) n'agit pas sur la dinitro-2.4 phénylhydrazine, tandis que la forme (I) conduit facilement aux hydrazones attendues.

La morpholine réagit positivement sur la forme (I), conduisant à l'ester éthylénique (IV) :

$$\underset{\text{(IV)}}{\begin{array}{l} R_1 \\ \quad \rangle C{-}CO_2R_3 \\ R_2 \quad | \\ \quad CH{=}CHN\langle\text{morpholine}\rangle O \end{array}}$$

pour $\left\{ \begin{array}{l} R_1 = R_2 = C_6H_5 \quad \text{et} \quad R_3 = CH_3 \ \text{(F 141°C)}, \\ R_1 = C_6H_5, \quad R_2 = C_6H_5CH_2, \quad R_3 = CH_3 \ \text{(F 130°C)}. \end{array} \right.$

L'isomérisation de la forme (I) en la forme (II) est réalisable dans les conditions de la réaction de Brault. Cette transformation est *irréversible*.

Ces esters-aldéhydes vrais (I) présentent en outre la remarquable propriété d'être saponifiés rapidement dans des conditions très douces (30 mn dans le méthanol anhydre N/10 en soude). Cette réaction anormalement rapide, si on considère l'encombrement stérique en α du groupement ester, peut s'expliquer par *l'assistance anchimérique* du groupement aldéhyde placé en position γ.

Contrairement aux alcoxylactones, les hydroxylactones (V) s'isomérisent *réversiblement* selon la suite d'équilibres ci-après, régis essentiellement par les conditions de pH :

$$\underset{\text{(V)}}{\begin{array}{l} R_1 \qquad\quad {/\!\!/}O \\ \quad \rangle C{-}{-}C \\ R_2 \quad | \qquad \rangle O \\ \quad CH_2{-}CHOH \end{array}} \rightleftharpoons \begin{array}{l} R_1 \\ \quad \rangle C{-}CO_2H \\ R_2 \quad | \\ \quad CH_2CHO \end{array} \rightleftharpoons \underset{\text{(VI)}}{\begin{array}{l} R_1 \\ \quad \rangle C{-}CO_2^- + H^+ \\ R_2 \quad | \\ \quad CH_2CHO \end{array}}$$

Cette suite d'équilibres avait été démontrée récemment par l'un d'entre nous ([1]) sur des hydroxylactones de type analogue ($R_1 = R_2 = CH_3$ et $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$).

L'existence des formes (V) et (VI) a été prouvée par spectrographie infrarouge et de RMN. Un examen approfondi des spectres infrarouge et ultraviolet de la forme (VI) conduit à envisager une énolisation partielle de la fonction aldéhyde.

L'action du méthanol acide (N/10 en HCl sec) transforme *instantanément* les hydroxylactones (V) en alcoxylactones (II).

L'action de la morpholine sur les hydroxylactones (V) est variable selon les conditions expérimentales et les natures de R_1 et R_2.

La morpholine, dans l'éther anhydre, conduit presque exclusivement à la morpholinolactone (VII) si $R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = C_6H_5CH_2$ tandis qu'on isole uniquement le sel de morpholinium (VIII) si $R_1 = R_2 = C_6H_5$.

R_1, R_2 >C—C(=O)—O ; CH_2—CHN< >O

(VII)

R_1, R_2 >C—CO_2^-, $H_2\overset{+}{N}$< >O ; CH_2CHO

(VIII)

La morpholine, dans l'éthanol absolu, permet dans les deux cas ($R_1 = R_2 = C_6H_5$ et $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_6H_5CH_2$) l'obtention de la morpholinolactone (VII).

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) H. des Abbayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3671.
(2) A. Brault, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 253.
(3) A. Brault, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 911.
(4) A. Gorgues, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1130.

Laboratoire de Chimie organique A,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques propriétés du groupement* CO *des phosphorinannones-4. Application à la synthèse des méthylène-4 phosphorinanes.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Georges Muller** [1], présentée par M. Henri Normant.

PCl_5 et le méthylène-triphénylphosphoranne réagissent normalement sur le C=O de la phényl-1 phosphorinannone-4 ou de son oxyde. On peut fonctionnaliser l'oxyde de phényl-1 méthylène-4 phosphorinanne par métallation sur le carbone en α du PO, suivie d'une condensation avec un composé carbonylé ou du CO_2.

On sait que les phosphorinannones-4 possèdent un groupement cétonique dont les propriétés ne sont pas affectées par la présence du phosphore, *voir* par exemple [2]. Nous avons voulu étudier deux réactions de ce groupement qui n'avaient été que peu ou pas décrites jusqu'à présent.

A. Réaction avec PCl_5. — Mousseron [3] puis Braude [4] on montré que la cyclohexanone réagissait avec PCl_5 pour fournir essentiellement du chloro-1 cyclohexène-1.

Moyennant une protection du phosphore par oxydation, nous avons constaté que cette réaction était transposable dans le cas de la phosphorinannone

$$PCl_5 + \Phi\underset{\underset{O}{\|}}{P}\langle\bigcirc\rangle{=}O \rightarrow \Phi\underset{\underset{O}{\|}}{P}\langle\bigcirc\rangle{-}Cl + POCl_3 + HCl$$

B. Méthylénation [5]. — Le méthylène triphénylphosphoranne réagit également de façon normale aussi bien avec la phényl-1 phosphorinannone-4 qu'avec son oxyde. Cependant, si dans le premier cas la séparation des produits de la réaction est aisée, il n'en est pas de même dans le deuxième où il est nécessaire de chromatographier le mélange brut qui contient

$$\Phi_3PO,\quad \Phi_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}CH_3,\quad \Phi\underset{\underset{O}{\|}}{P}\langle\bigcirc\rangle{=}CH_2\quad \text{et}\quad \Phi\underset{\underset{O}{\|}}{P}\langle\bigcirc\rangle{=}O.$$

Ces produits éluent dans cet ordre sur colonne de silice « Merck » (70-325 Mesh) avec un mélange composé de 5 % de méthanol et de 95 % d'acétate d'éthyle, mais la séparation de $\Phi_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}CH_3$ et du produit recherché est très difficile et conduit à une perte importante de rendement.

TABLEAU

Produit (*)	Rdt (%)	Propriétés physiques	$\delta(CH_2{=})10^{-6}$ (réf. TMS)	δ^{31} P.10^{-6} (réf. P_4O_6)
1 $C_6H_5P\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{=}CH_2$	72,5	$É_{0,1}$ 85-86°C	4,60 $CDCl_3$	147,7
2 $C_6H_5P(O)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{=}CH_2$	–	F 121-122°C Méthylcyclohexane	4,87 $CDCl_3$	82,3
3 $C_6H_5P(S)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{=}CH_2$	–	F 89°C Hexane	4,84 $CDCl_3$	79,2
4 $CH_3(C_6H_5)\overset{+}{P}\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C{=}CH_2$ ..... I^-	–	F 223-224°C	4,97 DMSO	–
5 $C_6H_5P(O)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH(CHOHC_6H_5)-CH_2}\rangle C{=}CH_2$	32	F_{inst} 191°C Diméthoxyéthane	4,78 DMSO	–
6 $C_6H_5P(O)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH(COH(C_6H_5)_2)-CH_2}\rangle C{=}CH_2$	51,5	F_{inst} 246°C Méthylcyclohexane	4,82 $CDCl_3$	–
7 $C_6H_5P(O)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH(COOH)-CH_2}\rangle C{=}CH_2$	25	F_{inst} 205°C Diméthoxyéthane	4,91 $CDCl_3$	–

(*) Tous ces composés fournissent des résultats analytiques corrects.

Le tableau ci-dessus résume les résultats obtenus. Nous y avons joint quelques oxydes de méthylène-4 phosphorinannes fonctionnels en 2. Ces produits ont été obtenus par réaction du dérivé lithié de **2** sur le benzaldéhyde, la benzophénone et l'anhydride carbonique avec des conditions opératoires inspirées de travaux précédents [6]. Nous avons constaté que la métallation de l'oxyde **2** se produisait sur un seul site contrairement à ce qui se passe avec l'oxyde de phényl-1 phosphorinène-3 [préparé par oxydation à l'eau oxygénée d'une solution acétonique de phényl-1 phosphorinène-3 [7] à — 40°C pour éviter toute migration de la double liaison en α en cours d'oxydation, F 105°C].

Il est donc possible d'obtenir par cette méthode toute une gamme de produits fonctionnels. Notons que des essais de bicondensation de la benzophénone sur **2** par analogie avec ce qui se passe dans le cas des oxydes de diméthyl-3.4 phospholène 3 ([6]) n'ont donné aucun résultat.

Nous avons en outre étudié la bromuration de **2** qui conduit à deux dérivés dibromés isomères A et B de formule

$C_6H_5P(=O)$ ⟨cycle⟩ $C(CH_2Br)(Br)$

A contenant 25 % de B fond vers 140°C et recristallise en premier dans CCl_4. Le déplacement chimique du groupement bromométhyle est de $3{,}96.10^{-6}$.

B plus soluble fond à 167°C lorsqu'il est pur. Le déplacement chimique de $C\underline{H}_2Br$ est de $3{,}86.10^{-6}$. Il s'agit du même genre d'isomérie que celle observée avec les phosphorinannols-4, *voir* ([8]).

Spectres RMN. — Dans les produits étudiés le méthylène exocyclique se présente comme un pic fin pour **1**, **2**, **3** et **4**. Par contre, pour **5**, **6**, **7** les deux protons deviennent inéquivalents et forment un système AB, ce qui conduit à un élargissement du pic. Ajoutons qu'en solution chloroformique saturée, les OH de **6** et **7** apparaissent respectivement à 6,38 et $9{,}48.10^{-6}$.

Partie expérimentale. — *Réaction avec* PCl_5. — Dans 50 ml de $CHCl_3$ on met 15 g de PCl_5 sublimé. On chauffe à 40°C et on coule, en 20 mn, 5 g de $\Phi-P(=O)$⟨cycle⟩$=O$ (F 165°C obtenu par oxydation de la phosphorinannone en solution acétique par H_2O_2) dissous dans 30 ml de $CHCl_3$. On hydrolyse, on neutralise au bicarbonate, on extrait plusieurs fois la phase aqueuse par $CHCl_3$. L'ensemble des extraits chloroformiques est séché et évaporé à sec. Le produit cristallise spontanément.

F 124-126°C (hexane); Rdt 1,2 g soit 22 %.

$= C\underline{H}$ multiplet centré à $6{,}02.10^{-6}$ (TMS externe).

$\nu(C=C)$: 1647,2 cm^{-1}. L'analyse élémentaire donne des résultats corrects.

Méthylénation. — On prépare du méthylène-triphényl-phosphoranne $\Phi_3P = CH_2$ à partir de 17,9 g de $\Phi_3\overset{+}{P}CH_3Br^-$ en suspension dans 250 ml de THF anhydre et de 25 ml de butyllithium 2 M dans l'hexane à température ordinaire. Après 3 h, on coule 9 g de cétone dans 50 ml de THF. Une fois la coulée terminée, on chauffe à reflux pendant 2 h. On évapore le THF, on reprend avec un mélange d'eau et de chloroforme. Le résidu chloroformique est repris à l'éther, ce qui permet d'éliminer l'essentiel du Φ_3PO. La solution éthérée est distillée. Rdt 6,6 g.

Métallation. — 2 g d'oxyde **2** en solution dans 50 ml de THF et 5 ml de N, N-'tétraméthyléthylènediamine sont métallés à —70°C par 6 ml de BuLi (2 M dans l'hexane). Au bout de 1 h, on coule un léger excès de dérivé carbonylé ou on verse sur une suspension de CO_2 solide dans l'éther. Après hydrolyse, neutralisation, élimination du THF, on reprend avec un mélange eau-chloroforme. Le résidu chloroformique cristallise spontanément. L'acide est purifié par passage au sel de sodium.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(¹) Avec la collaboration technique de Mme Rolande Maillet.

(²) MANN, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth*, Interscience, 2e édition.

(³) MOUSSERON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 81.

(⁴) E. A. BRAUDE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2014.

(⁵) Ce travail a été effectué indépendamment de celui de Louis D. Quin (Duke University) qui a préparé le méthyl-1 méthylène-4 phosphorinanne, mais dont les auteurs n'ont eu connaissance qu'ultérieurement, aucun résumé n'étant apparu dans les *Chemical Abstracts*.

(⁶) J. P. LAMPIN, F. MATHEY et B. BARTET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 317.

(⁷) F. MATHEY et G. MULLER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 158.

(⁸) H. E. SHOOK Jr et L. D. QUIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1841.

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Centre de Vert-le-Petit, B. P. *n°* 1, 91-*Vert-le-Petit, Essonne.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de l'hémicarbure de molybdène comme barrière de diffusion entre le métal et son disiliciure.* Note (*) de MM. **Pierre Steinmetz**, **Robert Pichoir** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les révêtements du molybdène par son disiliciure sont assez rapidement détruits, par diffusion, au-dessus de 1100°C. La recherche d'une barrière de diffusion a conduit à un revêtement ternaire, Mo-Si-C, qui comporte une couche intermédiaire d'hémicarbure Mo_2C et une couche superficielle biphasée : $MoSi_2$, SiC. On étudie la stabilité thermique de ce système.

Le disiliciure de molybdène se caractérise par une excellente résistance à l'oxydation et il peut ainsi constituer un revêtement protecteur efficace pour le molybdène et ses alliages. Cependant, à température élevée, la diffusion entre le revêtement et le métal conduit à la formation du composé intermédiaire Mo_5Si_3, qui est beaucoup plus oxydable que le disiliciure.

La cinétique de cette diffusion a été déterminée entre 1100 et 1400°C; elle se traduit par la loi suivante :

$$e_{Mo_5Si_3} = 24,1.10^{-2} \exp\left(-\frac{29\,500}{RT}\right) t^{\frac{1}{2}},$$

où e est l'épaisseur, en centimètres, de la couche de Mo_5Si_3 formée en un temps t, en secondes, à la température absolue T.

Ces résultats concordent assez bien avec les données de la littérature [(1), (2), (3)], notamment celles de H. Bückle (1). Ils confirment que la transformation du disiliciure devient très rapide au-dessus de 1100° et limite donc considérablement la durée de la protection.

De ce fait, il est intéressant de rechercher une barrière de diffusion et l'effet d'une couche intermédiaire d'hémicarbure est étudié.

Ce nouveau système est réalisé en soumettant le métal à deux traitements successifs :

— carburation par du carbone ou un hydrocarbure, en présence d'hydrogène, de manière à former une couche superficielle constituée uniquement d'hémicarbure;

— siliciuration partielle de cette couche par cémentation activée.

La couche superficielle obtenue est biphasée (*fig.* 1) : dans une matrice de disiliciure de molybdène apparaissent des précipités; ceux-ci sont finement dispersés lorsque la siliciuration est réalisée entre 1000 et 1200°C; à plus haute température, ils sont plus gros et nettement orientés.

La diffraction X, l'examen au microscope à balayage et l'analyse à la microsonde électronique montrent que la phase dispersée est du carbure de silicium et que la composition moyenne de la couche correspond à la formule $2\ MoSi_2$, SiC.

Entre 1100 et 1400°C, les cinétiques de croissance isotherme sont de type parabolique et suivent la loi d'Arrhénius :

$$e = 19,6.10^{-2} \exp\left(-\frac{23\,400}{\mathrm{RT}}\right) t^{\frac{1}{2}},$$

e étant l'épaisseur de la couche biphasée exprimée en centimètres. A plus basse température, on observe comme dans la siliciuration du molybdène pur un régime particulier avec formation transitoire de la variété hexagonale du disiliciure (4).

Recuits isothermes. — En suivant l'évolution de ces systèmes ternaires au cours de recuits isothermes entre 1100 et 1500°C, nous avons constaté que la nature des produits et la cinétique de diffusion dépendaient de l'épaisseur initiale de la couche intermédiaire d'hémicarbure.

Pour préciser ces observations, nous avons donc pris comme référence des échantillons d'hémicarbure massif, siliciurés en surface. Dans ce cas, la zone de diffusion croît très lentement : elle est formée de deux couches assez régulières :

— la première, adjacente à l'hémicarbure, est constituée essentiellement de la phase ternaire « Mo_4Si_3C » (5) avec quelques rares îlots de la phase Mo_5Si_3 ;

— la seconde, adjacente au disiliciure, est biphasée : le carbure de silicium y est dispersé, probablement dans la phase ternaire.

Les échantillons de molybdène revêtu ont un comportement analogue si la couche intermédiaire d'hémicarbure est très épaisse (plusieurs centaines de microns) (*fig.* 2); toutefois, la proportion du siliciure Mo_5Si_3 augmente dans les revêtements en fonction de la durée du recuit, alors qu'elle reste toujours très faible dans les couches formées sur carbure massif.

Cette évolution s'accélère quand l'épaisseur initiale d'hémicarbure est plus faible; elle s'accompagne d'une régression de la couche biphasée

Explication de la Planche

Fig. 1. — Échantillon carburé à 1 250° (49 h : e_0 = 60 μ) et siliciuré à 1 100° (17 h 30′ : e = 80 μ) (G × 1 000).

Fig. 2. — Échantillon carburé à 1 400° (64 h : e_0 = 400 μ) et siliciuré à 1 100° (3 h 30 mn : e = 40 μ). Recuit de 49 h à 1 300° (G × 1 400).

Fig. 3. — Échantillon carburé à 1 250° (49 h : e_0 = 60 μ) et siliciuré à 1 100° (3 h 30 mn : e = 40 μ). Recuit de 15 mn à 1 300° (G × 1 000).

Fig. 4. — Échantillon carburé à 1 250° (49 h : e_0 = 60 μ) et siliciuré à 1 100° (3 h 30 mn : e = 40 μ). Recuit de 51 h à 1 300° (G × 750).

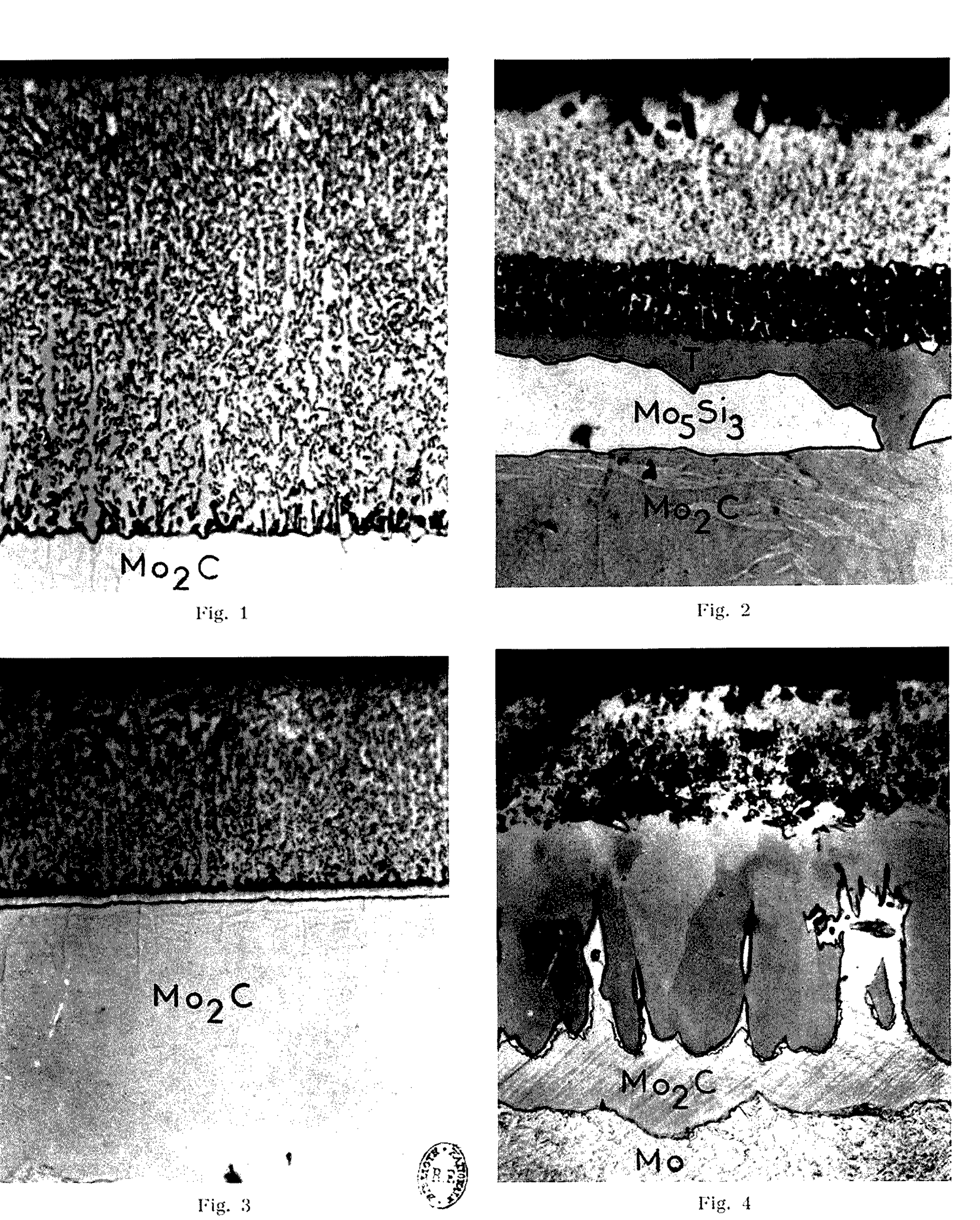


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

(phase ternaire et SiC) et les résultats de la diffusion sont alors nettement différents. Ainsi, pour une épaisseur initiale de la couche de carbure voisine de 60 μ, la phase ternaire n'apparaît en couches régulières que si les recuits sont de courte durée : une dizaine d'heures à 1100° et quelques dizaines de minutes seulement au-dessus de 1 250°C (*fig.* 3); elle disparaît ensuite totalement au profit du siliciure Mo_5Si_3 tout au moins aux températures égales ou inférieures à 1 300°C (les processus de formation et de disparition de la phase ternaire pourraient être légèrement différents à température élevée).

Le siliciure Mo_3Si n'est décelable qu'après des recuits de très longue durée, pour des températures supérieures à 1 200°C et dans les zones de plus grande épaisseur de la couche de Mo_5Si_3 (*fig.* 4). En effet, la croissance de cette couche devient de plus en plus irrégulière au cours des traitements isothermes, mais, pendant un certain temps, la répartition des mesures d'épaisseur présente deux maximums de densité.

Encore insuffisants pour établir une loi cinétique, ces résultats permettent tout de même de tirer les conclusions suivantes : dans les revêtements, la formation du siliciure Mo_5Si_3 est plus rapide que celle de la phase « Mo_4Si_3C » sur carbure massif, mais elle est beaucoup plus lente que dans le couple Mo-$MoSi_2$.

On peut encore noter qu'une porosité apparaît à chacune des interfaces de la couche superficielle biphasée ($MoSi_2$ + SiC); lors des recuits prolongés et surtout à température élevée, elle peut se développer dans toute la couche (*fig.* 4) et affecter ainsi le pouvoir protecteur.

La diffusion dans le système ternaire molybdène-carbone-silicium présente des particularités intéressantes et son étude se poursuit.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) H. Bückle, *La Technique moderne*, VIII, n° 5, 1965. p. 3-11.

(2) R. W. Bartlett, P. R. Gage et P. A. Larsen, *Transactions of the Metallurgical Society of A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1528-1534.

(3) E. Fitzer et K. Matthias, *High Temperature Materials*, 6e Plansee Seminar, 1968, p. 740-767.

(4) R. Duval, R. Pichoir et B. Roques, *Revue internationale des Hautes Températures et Réfractaires*, 5, 1968, p. 235-245.

(5) E. Parthe, W. Jeitschko et V. Sadagopan, *Acta Crystallographica*, 19, 1965, p. 1031-1037.

P. S. et B. R. :
Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe et-Moselle;*

R. P. :
Direction des Matériaux,
Office National d'Études et de Recherches aérospatiales,
29, *avenue de la Division-Leclerc,*
92-*Châtillon-sous-Bagneux,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Courbes cinétiques à marche obtenues au cours de la décomposition thermique du sulfate de magnésium tétrahydraté.* Note (*) de M. **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique du sulfate de magnésium tétrahydraté en fonction du temps se traduit, dans un certain domaine de température et de pression, par des courbes cinétiques présentant un palier intermédiaire suivi d'une reprise spontanée de la décomposition qui aboutit à une phase monohydratée. Ce palier correspond à la formation d'un sel cristallographiquement distinct du tétra et du monohydrate et dont la durée de vie est limitée dans le temps.

Le tracé, actuellement connu, des projections température-concenyration [1] et pression-température [2] du modèle spatial du système binaire $MgSO_4$-H_2O, ainsi que leur corrélation d'espace [3] montrent l'absence d'hydrates stables intermédiaires entre le sulfate de magnésium tétrahydraté et le monohydrate. Or, l'étude cinétique de la décomposition thermique du sel $MgSO_4$, 4 H_2O met en évidence de tels hydrates caractérisés toutefois par une durée de vie limitée et variable suivant la température et la pression de vapeur d'eau sous lesquelles on opère.

La cinétique de décomposition du tétrahydrate est suivie par thermogravimétrie d'une part (balance de Mac Bain), par diffraction des rayons X d'autre part [4].

Les expériences à température et pression constantes ont été faites en des points portés sur la figure 1 et que l'on classe en deux séries : A_1, A_2, A_3, ... et B_1, B_2, B_3. Cette distinction sera justifiée par les résultats obtenus.

En ces points, des courbes cinétiques à marche ont été observées, que l'on opère par l'une ou l'autre des méthodes expérimentales précitées.

La figure 2 montre deux courbes expérimentales $\Delta m = f$ (temps) obtenues respectivement aux points A et B. Elles présentent des caractéristiques communes. Une première partie, d'allure sigmoïde ($\xi_i = 0{,}45$) est suivie d'un palier plus ou moins long suivant la température et la pression choisies pour l'expérience, puis, sans qu'intervienne *aucune modification* des conditions expérimentales, la réaction *repart spontanément* pour aboutir au palier définitif dû à la formation d'un phase monohydratée.

L'étude cinétique par diffractométrie X permet de constater durant le développement de la partie *fg* de ces courbes, la disparition progressive des raies du tétrahydrate et la mise en place d'une phase cristallographiquement différente des hydrates en 4 et 1 H_2O et de leur mélange. Cette phase apparaît seule sur le palier intermédiaire et l'étude par diffraction X en continu n'a permis de déceler *aucune modification ni de la position ni de*

l'intensité des raies tant que subsiste le palier thermogravimétrique. Lorsqu'une nouvelle élimination d'eau survient spontanément, on assiste à la mise en place progressive de la structure de la phase monohydratée S_M caractérisée par un diffractogramme voisin mais toutefois distinct de celui de la kieserite qui est la forme obtenue, soit par cristallisation de solutions saturées de sulfate, soit par déshydratation du tétrahydrate sous pression de vapeur $p_{H_2O} > 250$ Torr.

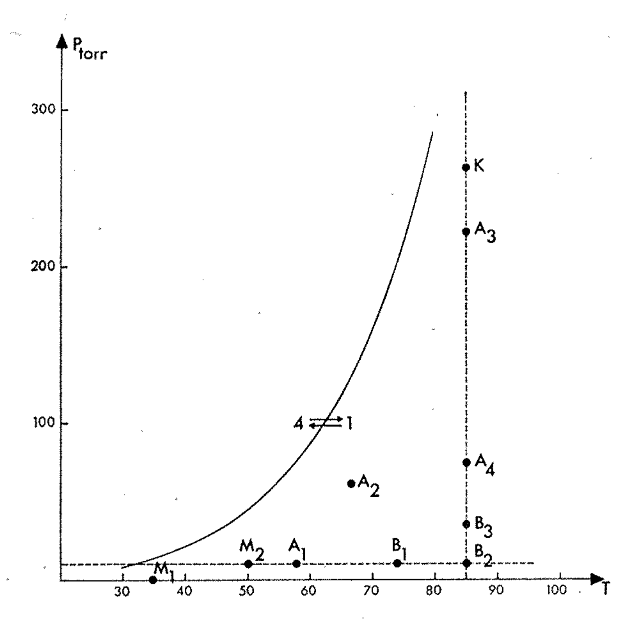


Fig. 1. — Diagramme pression-température.

Le tableau suivant donne les valeurs comparées des espacements d_{hkl} du monohydrate S_M et de la kieserite :

S_M	4,828	3,386	3,211	2,566	2,490	2,396	2,271	2,134	2,053
Kieserite........	4,84	3,409	3,374	3,331	3,111	3,053	2,567	2,527	2,414

Bien que les expériences cinétiques du type A et B conduisent à des courbes d'allure identique, elles peuvent être distinguées si l'on considère la structure de la phase intermédiaire instable et son degré d'hydratation. Nous appellerons S_A la phase obtenue pour la série des points A et S_B celle otenue pour la série des points B.

L'hydrate S_A présente un diffractogramme identique à celui trouvé par Hodenberg et Kuhn ([5]) et caractérisant un composé obtenu à partir du

système ternaire $Mg Cl_2$-$MgSO_4$-H_2O et auquel les auteurs attribuent la composition $MgSO_4$, 2,5 H_2O.

Nous avons déterminé les paramètres de S_B en supposant que l'indexation des plans *hkl* du tétrahydrate se conservait, ce qui est justifié par la ressemblance des diffractnogrammes de ces deux sels. L'affinement, par la méthode

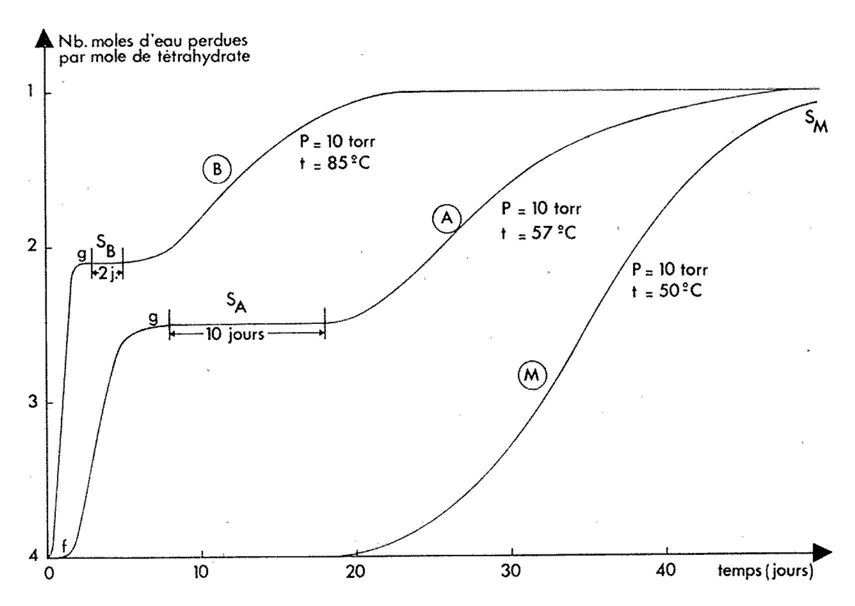


Fig. 2. — Courbes cinétiques de variation de masse en fonction du temps
A et B : courbes cinétiques à marche.

des moindres carrés, des paramètres de la maille du tétrahydrate à partir des espacements d_{hkl} tirés du diffractogramme de S_B montre que ces paramètres convergent rapidement vers les valeurs limites indiquées dans le tableau suivant :

	a	*b*	*c*	β	
$MgSO_4$, 4 H_2O	5,92 Å	13,60	7,90	90°51′	$P_{2_1/n}$
S_A	18,87	12,37	8,99	94 63	$C_{2/N}$
S_B	5,91	14,19	7,88	93 03	–
$MgSO_4$, H_2O (kieserite) . . .	6,90	7,71	7,54	116 5	$C_{2/N}$

Ces phases instables S_A et S_B ne sont pas stœchiométriques en eau et leur degré d'hydratation, déterminée par la hauteur du palier thermogravimétrique intermédiaire, varie suivant la température et la pression sous lesquelles on opère. Le degré d'hydratation de S_A est compris entre 2,5 et 2,35 H_2O, celui de S_B entre 1,9 et 2,15 H_2O. Les diffractogrammes de ces

phases ne présentent pas de modification décelable dans les limites des compositions indiquées.

Enfin, si l'on opère plus près de l'équilibre (points M_1, M_2 et K de la figure 1), on observe des courbes cinétiques ne présentant plus de paliers intermédiaires (M). Aux points M_1 et M_2, la variété S_M du monohydrate est obtenue directement; au point K, c'est la forme kieserite qui apparaît.

L'apparition de ces phases instables à une certaine distance de l'équilibre nous paraît assimilable à un cas de monotropie. La phase S_A ou S_B qui ne possède aucun domaine de stabilité propre dans les conditions étudiées est donc instable au point de vue thermodynamique : elle se transforme spontanément et irréversiblement en monohydrate. Deux germinations distinctes se succèdent comme le montrent d'une part, l'étude radiocristallographique et d'autre part, la discontinuité du raccordement des parties à vitesse non nulles des courbes cinétiques à marche.

Cette étude met de plus en évidence deux variétés cristallographiques du sulfate de magnésium monohydraté.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) N. Gérard, M. Lallemant et M. Polo, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 642.
(2) R. Cohen-Adad, Résultats non publiés.
(3) G. Watelle, A. Cointot et M. Lallemant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1680.
(4) N. Gérard, *Thèse d'État*, Dijon, 1967.
(5) Hodenberg et Kuhn, *Kali u. Steinsalz*, 4, n° 10, 1967, p. 326.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon,
Côte-d'Or.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse vibrationnelle des spectres électroniques de l'acide benzène sulfonique et du benzène sulfonamide.* Note (*) de MM. **Raymond Puech** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons entrepris l'analyse vibrationnelle des spectres électroniques de ces deux substances comme première étape d'une analyse analogue portant sur tout une classe d'agents hypoglycémiants.

La méthode utilisée a déjà été décrite ([1]) et nous avons testé les possibilités de notre appareillage en comparant nos résultats sur les spectres du toluène avec ceux obtenus par d'autres auteurs ([2]). Les spectres étudiés ont été enregistrés à la température de l'azote liquide, le cyclohexane étant le solvant nous donnant la meilleure définition spectrale.

Aucune analyse précise des spectres de vibrations des molécules étudiées ne figurant dans la bibliographie, nous avons fait appel pour notre analyse vibrationnelle à deux sources différentes; d'une part, nous avons admis que les fréquences fondamentales de vibrations du cycle benzénique pouvaient être obtenues à partir de résultats sur le toluène ([3]), d'autre part les fréquences de vibrations du groupement SO_3H ou SO_2NH_2 susceptibles d'intervenir dans notre analyse sont tirés du travail de Toyozo Uno et coll. ([4]).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans trois tableaux constitués comme suit :

— dans la première colonne figurent en cm^{-1} les fréquences des maximums relevés dans le spectre considéré du benzène sulfonamide;

— la seconde colonne contient les résultats analogues pour l'acide benzène sulfonique.

L'attribution proposée figure dans la colonne 3, la dernière colonne indique les écarts entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique

Tableau I

Spectres d'excitation

Benzène sulfonamide	Acide benzène sulfonique	Attributions	Écarts	
37 258	37 272	$0 \to 0$	–	–
37 836	37 850	$\nu_{SO_{2b}}$	13	18
38 314	38 343	$2\,\nu_{SO_{2a}}$	20	17
38 790	38 790	$\nu_{12} + \nu_{6a}$	6	14
39 216	39 262	$2\,\nu_{12}$	50	4
39 698	39 714	$\nu_{19a} + \nu_{17a}$	20	4
40 144	40 193	$2\,\nu_{18a} + \nu_{10a}$	17	18

TABLEAU II

Spectres de fluorescence

Benzène sulfonamide	Acide benzène sulfonique	Attributions	Écarts	
37 202.......	37 216	0 → 0	–	–
36 792.......	36 792	ν_{16a}	2	16
36 416.......	–	$\nu_{SO_{2b}} + \nu_{10b}$	24	
36 179.......	36 192	ν_{18a}	7	6
		ν_{12}	20	21
35 778.......	35 829	$\nu_{12} + \nu_{16a}$	13	24
35 524.......	35 536	$\nu_{6a} + \nu_{9a}$	18	16
35 211.......	35 199	$\nu_{8a} + \nu_{16a}$	0	5
		$2\nu_{12}$	5	11
34 819.......	34 831	$\nu_{19a} + \nu_{17b}$	16	21
34 494.......	35 494	$2\nu_{12} + \nu_{11}$	6	12
34 188.......	34 188	$2\nu_{12} + \nu_{18a}$	2	8
33 761.......	33 795	$2\nu_{8a} + \nu_{10b}$	14	6
33 523.......	33 523	$2\nu_{8a} + \nu_{6a}$	32	38
		$2\nu_{19a} + \nu_{11}$	17	23
33 222.......	33 222	$2\nu_{19a} + \nu_{12}$	9	3
32 841.......	32 873	$2\nu_{8a} + \nu_{9a}$	24	42
32 541.......	32 531	$3\nu_{18a} + \nu_{8a}$	14	10
32 299.......	32 268	$4\nu_{9a} + \nu_{10b}$	5	31
31 806.......	31 806	$3\nu_{8a} + \nu_{SO_{2b}}$	8	2

TABLEAU III

Spectres de phosphorescence

Benzène sulfonamide	Acide benzène sulfonique	Attributions	Écarts	
28 288.......	28 288	0 → 0	–	–
27 878.......	27 863	ν_{16a}	2	17
27 277.......	27 248	ν_{18a}	19	10
26 860.......	26 860	$\nu_{12} + \nu_{16a}$	17	17
		$\nu_{18a} + \nu_{16a}$	10	10
26 267.......	26 247	$2\nu_{12}$	15	35
25 886.......	25 860	$2\nu_{12} + \nu_{16a}$	12	14
25 569.......	25 523	$2\nu_{12} + \nu_{11}$	13	32
25 271.......	–	$2\nu_{12} + \nu_{18a}$	19	–
		$3\nu_{12}$	8	–
25 132.......	25 132	$2\nu_{12} + \nu_{SO_{2b}}$	7	7
		$2\nu_{12} + \nu_{9a}$	25	25
24 900.......	–	$2\nu_{18a} + \nu_{SO_{2ab}}$	6	–
		$3\nu_{12} + \nu_{16a}$	29	–
24 673.......		$2\nu_{12} + \nu_{8a}$	4	–
24 195.......	24 172	$3\nu_{12} + \nu_{18b}$	4	27
		$\nu_{12} + \nu_{7a}$	3	26
23 787.......	23 787	$3\nu_{19a}$	15	15
23 164.......	23 196	$\nu_{12} + \nu_{18a} + \nu_{7a}$	–	–
22 810.......	22 784	$4\nu_{12} + \nu_{19a}$	34	2
		$\nu_{12} + \nu_{18a} + \nu_{7a}$	4	28
22 431.......	–	$3\nu_{8a} + \nu_{18a}$	12	–
22 085.......	22 114	$5\nu_{12} + \nu_{9a}$	13	16

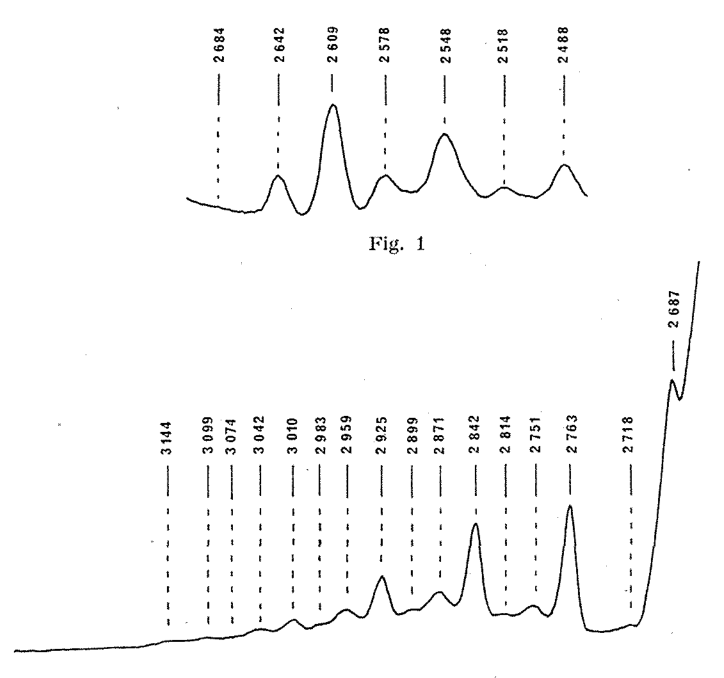


Fig. 1

Fig. 2

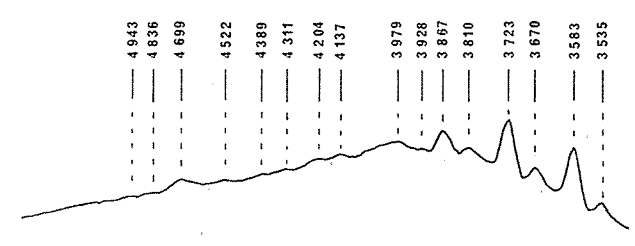


Fig. 3

correspondant à l'attribution proposée; elle est elle-même divisée en deux colonnes : la première se rapporte aux résultats tirés du spectre du benzène sulfonamide, la seconde aux résultats tirés du spectre de l'acide benzène sulfonique.

Les figures 1, 2 et 3 représentent respectivement les spectres d'excitation de fluorescence et de phosphorescence de l'acide benzène sulfonique. En raison de leur analogie avec les spectres précédents, il n'a pas été jugé utile de faire figurer ceux obtenus pour le benzène sulfonamide.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) E. V. Shpolskii, *Bull. Akad. Sc. U. R. S. S.*, 20, 1956, p. 471.

(2) L. Watmann-Grajcar, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1025.

(3) N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange et M. L. Josien, *Spectrochimica Acta*, 1960, p. 106.

(4) Toyozo Uno, Katsunosuke Machida et Kazuhiko Hanai, *Spectrochimica Acta*, 24 A, p. 1712-1705.

R. P. :
*Laboratoire de Pharmacologie
et Pharmacodynamie
de la Faculté des Médecine,
34-Montpellier,
Hérault;*

P. V. :
*Laboratoire de Chimie physique,
Centre Universitaire
de Perpignan,
avenue de Villeneuve,
66-Perpignan,
Pyrénées-Orientales.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse des courbes capacité différentielle-potentiel d'une électrode d'argent monocristalline* (110) *au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium.* Note (*) de M. **Georges Valette**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude des courbes capacité différentielle-potentiel C (V) de la face (110) d'une électrode d'argent plane monocristalline au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium. Le potentiel de charge nulle de la face (110) de l'argent est à — 1,01 V (e. c. s.). Par intégration des courbes C (V) on trace les courbes capacité différentielle-charge superficielle de l'électrode. On détermine le coefficient de rugosité de l'électrode qui permet ensuite de calculer la capacité différentielle de la couche compacte dans tout le domaine de charge étudié. Le modèle de couche double sans adsorption spécifique des ions de l'électrolyte serait applicable au système étudié.

L'influence de l'orientation cristallographique de l'électrode, sur la structure de la couche double électrochimique à l'interphase argent monocristallin-solution aqueuse de fluorure de sodium, a fait l'objet d'une Note où nous avons donné les résultats relatifs à la face (111) [1]. Nous poursuivons cette étude par l'examen des courbes capacité différentielle-potentiel C (V) d'une électrode plane (110).

La méthode de mesure et les conditions expérimentales ont été décrites précédemment [1]. Les courbes C (V) sont enregistrées au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation allant de + 0,04 V à — 1,3 V (e. c. s.) où on n'observe pratiquement aucun courant sur la courbe intensité-potentiel. Nous avions observé après prépolarisation cathodique à — 1,7 V (e. c. s.) de la face (111) une évolution de la capacité différentielle avec le nombre de cycles de polarisation; cet effet est inexistant avec la face (110), dès les premiers cycles les courbes C (V) ont leur allure définitive.

La figure 1 représente l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes C (V) pour une fréquence de mesure de 20 Hz et pour un balayage anodique à la vitesse de 26 mV.s^{-1}. La présence d'un minimum dans le domaine cathodique, dont le potentiel est indépendant de la concentration permet de supposer, à la précision des mesures près, l'absence d'adsorption spécifique des ions de l'électrolyte sur l'électrode d'argent (110). Le potentiel de charge nulle (p. c. n.) serait à — 1,01 ± 0,01 V (e. c. s.), soit 0,32 V plus cathodique que celui de la face (111). La variation du p. c. n. avec la densité atomique superficielle est pour l'argent comme pour l'or [2] la suivante : à la densité la plus forte ($d_{111} > d_{100} > d_{110}$ c. f. c.) correspond le p. c. n. le plus anodique. Aux potentiels plus cathodiques que — 1,3 V, seule la courbe C (V) pour la solution 0,02 M est représentée; nous avons

dans ce domaine de polarisation un début de réduction du solvant, toutefois l'effet de fréquence donné sur la figure 1 permet d'approcher le terme capacitif seul.

La figure 2 représente les courbes capacité différentielle-charge par unité de surface géométrique de l'électrode d'argent (110) aux différentes concentrations étudiées. La charge superficielle de l'électrode est calculée par intégration des courbes C (V) en considérant qu'au potentiel du minimum la densité de charge est nulle. On constate que les maximums

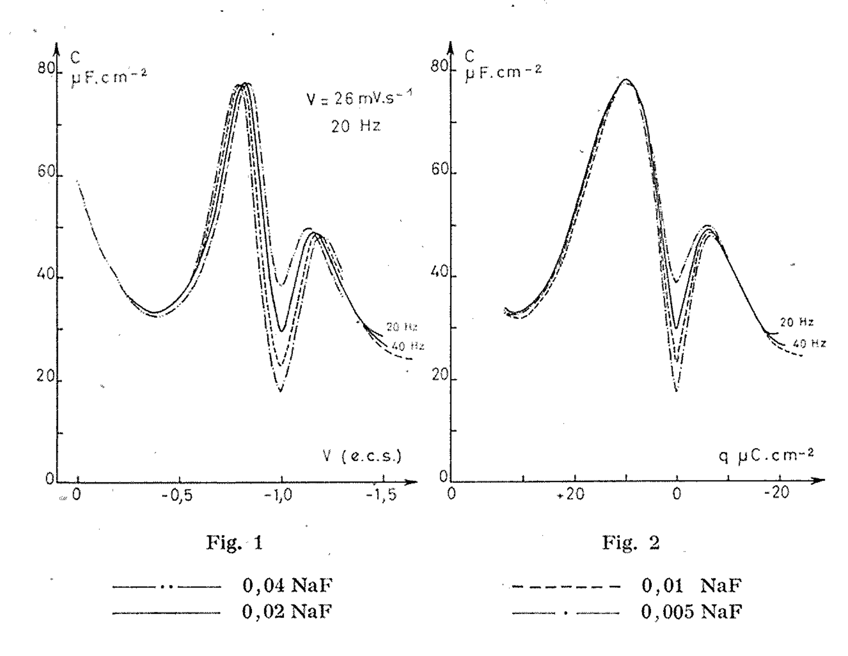


Fig. 1

Fig. 2

—— · · —— 0,04 NaF
———— 0,02 NaF
- - - - - - 0,01 NaF
—— · —— 0,005 NaF

Fig. 1. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système face (110) de l'argent-NaF.

Fig. 2. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-charge par unité de surface géométrique de l'électrode du système face (110) de l'argent-NaF.

situés de part et d'autre du p. c. n. apparaissent, pour les différentes concentrations, à des valeurs constantes de la charge $-6{,}6\ \mu C.cm^{-2}$ et $+10\ \mu C.cm^{-2}$. Il faut remarquer également la superposition des courbes C (q) à partir de $-10\ \mu C.cm^{-2}$ dans le domaine cathodique, ainsi que de $+7\ \mu C.cm^{-2}$ jusqu'à l'extrémité anodique, alors que dans ces deux zones les courbes C (V) montrent, pour un potentiel donné, une valeur de C d'autant plus grande que la concentration est plus faible.

Le modèle de couche double sans adsorption spécifique se traduit par la relation

(1) $$C^{-1} = C_c^{-1} + C_d^{-1},$$

où la capacité différentielle de la couche compacte C_c est fonction de la densité de charge et indépendante de la concentration, et la capacité différentielle de la couche diffuse C_d peut être calculée pour chaque concentration. La variation de C^{-1} en fonction de C_d^{-1} à densité de charge constante doit être linéaire, de pente unité et l'extrapolation permet d'atteindre la valeur de C_c. Nous avons appliqué cette méthode aux valeurs de capacité

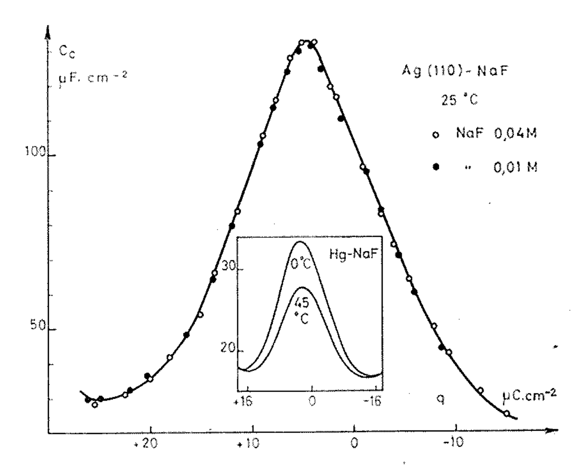


Fig. 3. — Variation de la capacité différentielle de la couche compacte calculée en fonction de la densité de charge superficielle réelle de l'électrode pour le système face (110) de l'argent-NaF.

Encart : $C_c = f(q)$ pour le système mercure-NaF calculée par Macdonald et Barlow [5].

mesurées au p. c. n., la pente de la droite obtenue est 0,85; comme pour la face (111), l'écart entre la valeur expérimentale et l'unité serait dû à la rugosité de l'électrode; nous déterminons ainsi le coefficient de rugosité $r = 1,18 \pm 0,06$. Il est alors possible de calculer à l'aide de la relation (1) C_c en fonction de la densité de charge superficielle réelle connaissant C rapportée à l'unité de surface réelle. Cette variation est représentée figure 3 pour les solutions 0,04 et 0,01 M : on constate que C_c est bien indépendante de la concentration dans tout le domaine étudié, ce qui semble confirmer que le coefficient r se rapporte effectivement à l'aire de l'électrode plus qu'à tout autre phénomène superficiel.

De nombreux auteurs ont proposé des théories de la couche compacte [[3] à [6]]; à l'aide de celles-ci nous tenterons d'interpréter nos résultats. On admet généralement que la couche compacte est formée

d'une couche monomoléculaire d'eau directement en contact avec le métal et de la demi-épaisseur des ions hydratés dont les centres sont situés au plan d'approche minimale; cette représentation structurale permet d'interpréter l'indépendance de C_c en fonction de la concentration pour une densité de charge donnée. Par contre, une augmentation de q entraîne un accroissement du champ électrique dans la couche compacte, sous cette influence les dipôles d'eau tendent à s'orienter tous dans une même direction provoquant une diminution de la constante diélectrique de cette couche, donc de la capacité (saturation diélectrique). Ceci suffirait à expliquer l'allure de la courbe $C_c(q)$ obtenue si celle-ci présentait son maximum pour $q = 0$; or, le maximum apparaît pour une charge positive, pour l'interpréter nous pouvons admettre une tendance des dipôles d'eau à s'orienter au p. c. n. avec leurs atomes d'hydrogène vers l'électrode. Le maximum à $+ 4{,}5\ \mu C.cm^{-2}$ correspondrait au maximum de désorientation des molécules d'eau.

On observe que la courbe $C_c(q)$ est symétrique, ce qui pourrait traduire une saturation diélectrique à peu près équivalente de part et d'autre du maximum; Macdonald et Barlow (5) avaient prévu sa forme symétrique, ceci pour le mercure qui expérimentalement ne vérifie pas entièrement cette prévision. Pour le mercure, la charge au maximum et les valeurs de C_c sont plus petites que celles calculées pour l'argent; ce qui pourrait s'expliquer par des énergies d'adsorption du solvant différentes sur l'argent et sur le mercure.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) G. Valette et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 602.
(2) A. Hamelin et J. Lecœur, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 36, 1971, p. 714.
(3) N. F. Mott et R. J. Watts-Tobin, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 79.
(4) R. J. Watts-Tobin, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 133.
(5) J. R. Macdonald et C. A. Barlow, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3062.
(6) J. O.M'Bockris, M. A. V. Devanathan et K. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, A, 274, 1963, p. 55.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbes voltampérométriques à une électrode de platine dans la cryolithe fondue avec et sans aluminium métallique.* Note (*) de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Jean-Paul Saget**, présentée par M. Gaston Charlot.

Il existe une solubilité de l'aluminium fondu dans la cryolithe [sous forme métallique ou plus vraisemblablement sous forme Al (I^+)]. Nous avons mis en évidence l'oxydation électrochimique à une électrode de platine de cet aluminium « dissous ». Pour cette étude, les creusets de nitrure de bore, nitrure de silicium et carbone vitreux ont été rejetés du fait de leur réactivité chimique avec l'aluminium libre ou « dissous ». Seul, le creuset d'alumine permet un tracé reproductible des courbes voltampérométriques.

Les études de l'interaction de l'aluminium avec la cryolithe fondue font apparaître une solubilité de l'aluminium dans son sel; elle correspond à la quantité de métal qui est passée dans la phase saline sous forme métallique Al (0), d'aluminium monovalent Al (I^+) ou d'aluminium trivalent Al (III^+). Dans les conditions d'équilibre, à une température donnée, dans une enceinte et sous atmosphère inertes, l'aluminium se dissout sous forme métallique Al (0) ou, plus vraisemblablement, sous forme Al (I^+) : c'est la solubilité propre de l'aluminium. A cette dernière, s'ajoutent des pertes métalliques occasionnées par une oxydation au degré (III^+) de l'aluminium par les impuretés en solution, les gaz dissous, l'atmosphère au-dessus du bain, le creuset, etc. Il s'agit alors d'une solubilité apparente inhérente aux conditions expérimentales et qu'il ne faut pas confondre avec la solubilité propre du métal dans la phase saline.

L'hypothèse classique pour expliquer le rendement de la réaction d'électrolyse de l'alumine dans la cryolithe (rendement Faraday) s'appuie d'ailleurs sur cette notion de solubilité apparente, puisqu'elle considère que les pertes en aluminium proviennent de l'oxydation chimique du métal libre ou « dissous » avec les gaz formés à l'anode. La réaction peut s'écrire :

$$2\,Al + 3\,CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,CO.$$

Barat et Coursier [1] envisagent une nouvelle hypothèse au sujet du rendement de la réaction d'électrolyse basée sur une oxydation électrochimique de l'aluminium « dissous » dans la cryolithe, selon la réaction

$$\text{« } Al_{dissous} \text{ »} - ne \rightarrow Al^{III+}.$$

Le tracé des courbes voltampérométriques dans la cryolithe avec et sans aluminium liquide doit donc mettre en évidence cette oxydation électrochimique de l'aluminium « dissous » dans le bain.

A l'aide d'un montage classique à trois électrodes (référence, indicatrice, auxiliaire) nous avons tracé les courbes intensité-potentiel à une électrode

indicatrice de platine plongeant dans un bain de cryolithe contenu dans un creuset de nitrure de bore (*fig.* 1, *a*); de nitrure de silicium (*fig.* 1, *b*) et carbone vitreux (*fig* 1, *c*).

L'allure des courbes *a* et *b* indique la présence d'impuretés électroactives en forte concentration dans le bain (échelle des intensités très grande).

Dans le cas du nitrure de bore, le domaine d'électroactivité se trouve sensiblement réduit. Ce phénomène est attribué au suintement de l'anhydride borique B_2O_3 provenant du liant utilisé lors de l'élaboration du

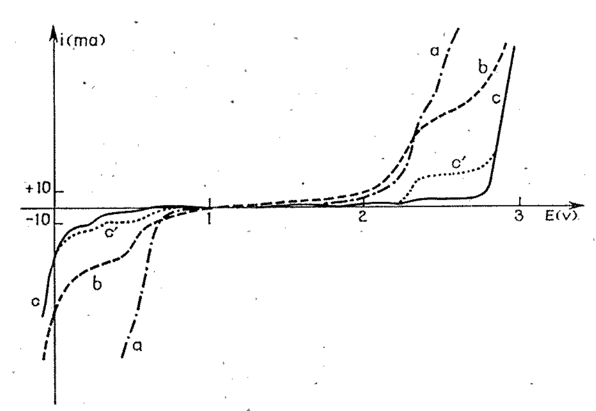


Fig. 1

Électrode de référence { Courbe *a* : système Al°/Al (III⁺), » *b* : » », » *c* : fil de tungstène.

Électrode indicatrice : fil de platine. Température : 1 015°C.

nitrure de bore. Cet oxyde est donné comme très soluble dans la cryolithe. La limitation anodique du domaine est due à l'oxydation des ions O (II⁻) du bain alors que la réduction des ions B (III⁺) limite la région cathodique. Cette pollution diminue de façon significative, avec le « vieillissement » du creuset sans toutefois devenir totalement négligeable.

Dans le cas du creuset de nitrure de silicium, la pollution est relativement plus faible; elle est vraisemblablement due à la solubilité dans la cryolithe de la silice SiO_2 qui se forme à la surface du matériau.

D'après les valeurs thermodynamiques des potentiels de décomposition de SiO_2 et B_2O_3 et le tracé des courbes intensité-potentiel en creuset de nitrure de bore et nitrure de silicium, nous pensons qu'il y a oxydation chimique de l'aluminium « dissous » dans le bain et par conséquent qu'il n'est pas possible d'atteindre directement la solubilité propre de l'aluminium dans de telles conditions.

La cryolithe contenue dans un creuset de carbone vitreux présente à une électrode de platine, un domaine d'électroactivité beaucoup plus étendu (*fig.* 1, *c*). La limitation anodique correspond au potentiel thermodynamique d'oxydation du platine en présence de F^-. Sa valeur expérimentale est mal définie du fait de l'absence d'électrode de référence stable. Dans ce bain, l'introduction d'une pièce en nitrure de bore ou plus directement d'anhydride borique, fait apparaître d'une part, une augmentation du courant cathodique due à la réduction des ions B (III$^+$), et d'autre part, l'oxydation des ions O (II$^-$) avec formation d'une vague anodique bien définie (*fig.* 1, *c'*). Cette vague nous a d'ailleurs permis de déterminer la relation entre la hauteur du palier en diffusion à l'électrode utilisée, et la concentration des ions oxyde en solution.

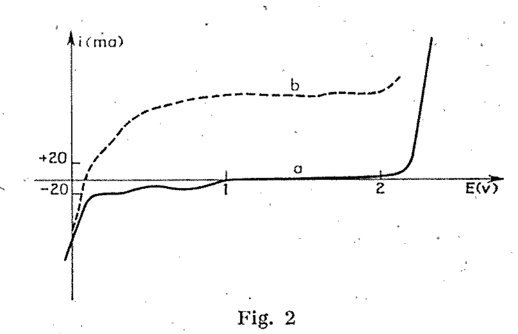


Fig. 2

Électrode de référence : système Al°/Al (III$^+$).
Électrode indicatrice : fil de platine. Température : 1 015°C.

Malheureusement, si le creuset de carbone vitreux ne pollue pas le bain sans métal, il réagit chimiquement avec l'aluminium fondu ou l'aluminium « dissous ». La réaction conduit à la formation de carbure d'aluminium facilement décelable par une attaque acide du bain refroidi et un dosage du méthane par chromatographie en phase gazeuse. Ce carbure d'aluminium est, selon Dewing ([2]), très soluble dans la cryolithe. Le fait qu'il soit électroactif modifie totalement l'aspect des courbes intensité-potentiel et les rend inexploitables.

Finalement, pour l'étude comparative des courbes voltampérométriques, dans les bains avec ou sans aluminium fondu, nous avons été amenés à travailler en creuset d'alumine frittée, c'est-à-dire dans une cryolithe elle-même saturée en alumine. La figure 2, *a* représente la courbe obtenue à une électrode de platine plongeant dans un bain de cryolithe saturée en alumine.

La limitation anodique correspond à l'oxydation des ions oxyde O (II$^-$) en forte concentration dans le bain. L'extrapolation à courant nul de ce

« mur anodique » donne un potentiel de 2,19 V par rapport à l'électrode de référence $Al^o/Al(III^+)$. Cette valeur est en accord avec d'autres résultats expérimentaux donnés par la littérature et avec les calculs thermodynamiques.

Sur les courbes intensité-potentiel tracées dans un bain de cryolithe en équilibre avec de l'aluminium fondu, apparaît une vague anodique avec un palier de diffusion (*fig.* 2, *b*). Elle confirme l'hypothèse d'une oxydation électrochimique de l'aluminium « dissous ». Ce résultat est d'ailleurs observé à plusieurs électrodes (platine, graphite, carbone vitreux, cuivre, nickel).

Pour expliquer cette vague d'oxydation nous avons retenu comme probable la formation d'aluminium monovalent dans la cryolithe en présence d'aluminium liquide, selon la réaction

(1) $$2\,Al_{liq} + Al(III^+) \rightleftharpoons 3\,Al(I^+)$$

dont nous avons déterminé la constante d'équilibre

$$K = [Al(I^+)]^{-\frac{1}{3}} = 10^{2,7} \quad (\text{à } 1\,015^oC).$$

Nous étudions actuellement l'influence de la température et de la composition du bain sur cet équilibre, c'est-à-dire sur la concentration en $Al(I^+)$.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) J. Coursier et P. J. Barat, Communication présentée à la *IIe Conférence internationale de l'ICSOBA*, Budapest, octobre 1969.

(2) E. W. Dewing, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 2181.

Mme B. L. :
Laboratoire de Chimie analytique,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris*, 5e;
J.-P. S :
Compagnie Péchiney.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Ductilité comparée de l'uranium mono et polycristallin en phases α et β par fluage isotherme et anisotherme aux températures voisines du changement de phase α → β*. Note (*) de MM. **Jean Collot**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons comparé les ductilités respectives des phases α et β mono et polycristallines de l'uranium à des températures voisines du changement de phase $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Des essais de fluage isothermes et anisothermes nous ont permis d'émettre une hypothèse concernant le rôle de la taille des grains β résultant du changement de phase $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sur la ductilité comparée des deux phases, et de poser le problème de la validité de la relation entre vitesses de fluage et coefficients d'autodiffusion.

Les trois courbes de fluage isotherme de la figure 1 enregistrées à partir de polycristaux d'uranium de pureté nucléaire courante ($\varnothing_m$ du grain : 70 μ) sous une contrainte de 9 N.mm^{-2} mettent en évidence, au bout de 20 h de fluage primaire, des vitesses et des allongements qui sont :

— d'une part, nettement plus importants en phase α qu'en phase β (courbes *a* et *c*);

— d'autre part, plus notables pour un échantillon ayant seulement été traité en α (courbe *a*), par rapport à une éprouvette ayant au préalable subi un passage en phase β (courbe *b*).

D'autres essais de fluage anisotherme [(1), (2), (3)], où la vitesse de chauffage (sous contrainte de 9,81 N.mm^{-2}) était maintenue constante, ont permis d'observer deux comportements différents :

— Pour une vitesse de chauffage relativement grande, par exemple 100°C.h^{-1} (*fig.* 2 *a*), il y a diminution très nette de la vitesse de fluage anisotherme dès que la transformation α → β est achevée.

— Pour une faible vitesse de chauffage : 20°C.h^{-1} (*fig.* 2 *b*), on constate une amplitude plus grande correspondant à la transformation α → β (partie *fh* de la figure 2 *b*), suivie d'une portion *hi* à vitesse de déformation plus faible.

Les figures 3 *a*, *b* et *c* représentent les microstructures de l'uranium trempé à l'ambiante depuis les températures correspondant respectivement aux points A, B et C de la courbe de fluage de la figure 2 *b*. La figure 3 *a* précise la taille moyenne du grain α révélée par l'attaque thermique à la température de A, de peu inférieure à celle du changement de phase α → β. Les figures 3 *b* et 3 *c* par contre, sont obtenues par repolissage électrolytique à 20°C d'un échantillon trempé de B ou de C.

Si on suppose que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ lors de la trempe donne naissance à des grains α dont la taille est sensiblement en rapport avec celle des grains β, on est amené à conclure que la dimension moyenne des cristaux de la phase β en C était nettement supérieure à celle des cristaux α

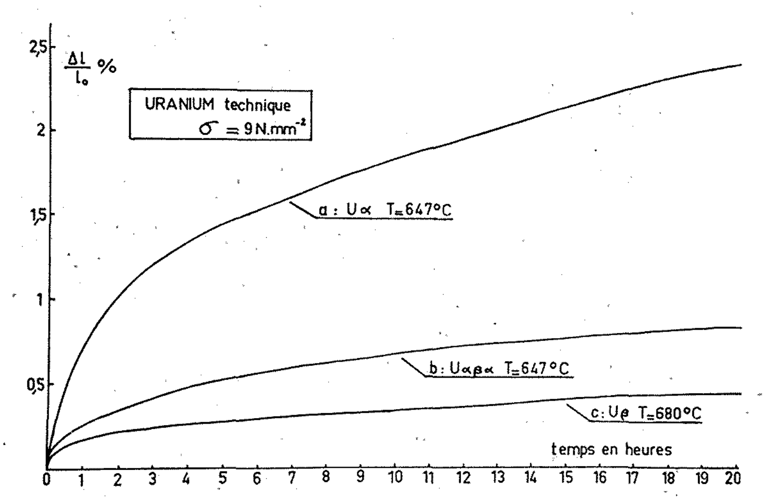


Fig. 1. — Courbes de fluage isotherme sur polycristaux

Courbe *a* : en phase α (T = 647°C) après recuit de 19 h à 647°C

Courbe *b* : en phase α (T = 647°C) après traitement en phase β (recuit 4 h à 680°C, refroidissement à 580°C suivi d'un recuit de 19 h à 647°C)

Courbe *c* : en phase β (T = 680°C) après recuit de 4 h à 680°C

en A. Ceci suggère alors de décomposer la courbe de la figure 2 *b* en trois parties :

— *ef* : fluage en phase α; taille de grains = 70 μ (*fig.* 3 *a*);

— *fh* : changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ proprement dit;

— *hi* : fluage en phase β à très faible vitesse en raison du grossissement des grains dont la taille est probablement voisine de celle des grains α correspondant à la figure 3 *c*.

Ces observations conduisent à faire des réserves sur la tentative d'extrapoler au fluage *primaire* les conclusions de Sherby [4] concernant la relation de proportionnalité entre vitesse de fluage *secondaire* ε'_s et coefficient d'autodiffusion en volume D_v propre à chacune des deux phases. Dans le cas de l'uranium, en se basant sur les données de D_v trouvées par Adda [5] en phase α et β, on obtiendrait dans le cas de l'uranium, à la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$:

$$\frac{\varepsilon'_s(\beta)}{\varepsilon'_s(\alpha)} = \frac{D_v(\beta)}{D_v(\alpha)} = \frac{2,7.10^{-12}}{1,24.10^{-12}} \neq 2,2.$$

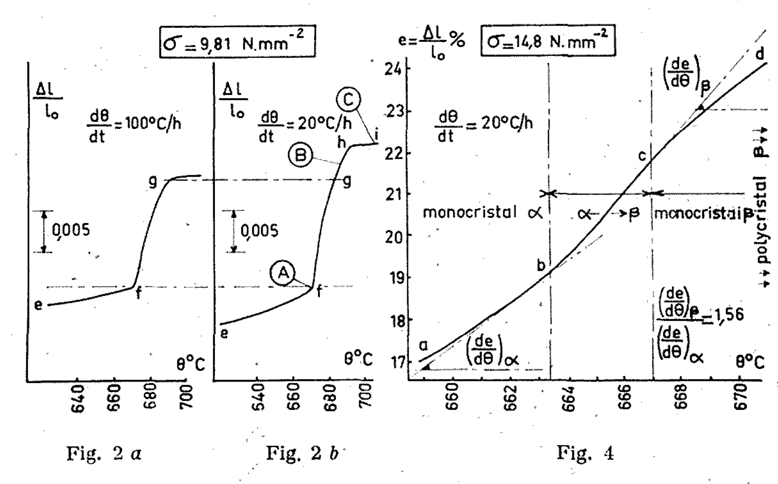
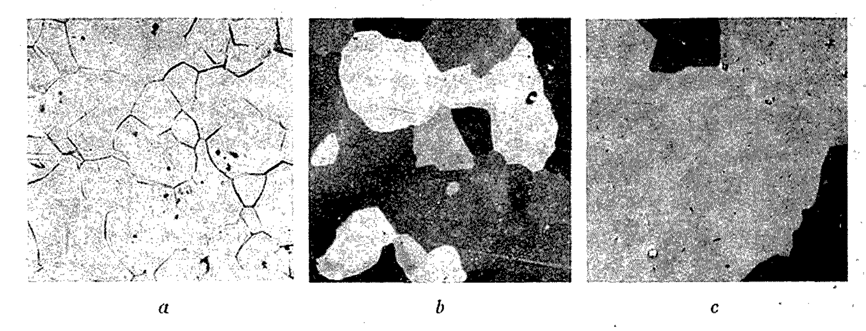


Fig. 2 *a* Fig. 2 *b* Fig. 4

Fig. 2. — Courbes de fluage anisotherme sur polycristaux

Fig. 4. — Courbe de fluage anisotherme sur monocristal d'uranium de part et d'autre de la transformation $\alpha \to \beta$



a *b* *c*

Fig. 3. — Taille de grains de la phase α obtenue après trempe
(*a*) Depuis le point A de la figure 2 *b*
(*b*) » » B » »
(*c*) » » C » »

Ce rapport traduit le fait qu'il doit exister une relation entre l'augmentation du coefficient de diffusion en volume, celle de la vitesse de fluage secondaire et la diminution de la compacité $[(V_\beta - V_\alpha)/V_\alpha = 1{,}12.10^{-2}]$.

En fait, nos expériences montrent que la variation de la taille du grain et la nature du type de fluage (primaire ou secondaire) mis en jeu à la température de transformation allotropique peuvent masquer complètement l'accroissement de ductilité dû au seul changement de structure cristallographique.

Pour confirmer l'influence de la taille de grain, nous avons soumis à des essais de fluage anisotherme, des monocristaux d'uranium α obtenus par la méthode du changement de phase. La figure 4 donne un exemple des résultats obtenus.

Dans la mesure où la vitesse de fluage utilisée ($20^\circ\text{C}.\text{h}^{-1}$) était suffisamment faible pour que le monocristal α donne naissance à un monocristal β — comme l'a montré Donzé [6] — on peut alors diviser cette courbe expérimentale en trois portions : *ab*, fluage du monocristal α; *bc*, changement de phase; *cd*, fluage du monocristal β (du moins tant que la température ne diffère pas trop de celle du point *c*, l'échantillon devenant ensuite polycristallin à gros grains, ce qui entraîne une réduction sensible de la vitesse de fluage anisotherme en β).

Le rapport des vitesses instantanées de fluage, mesurées aux points *b* et *c* pour les monocristaux α et β, donnerait ainsi :

$$\frac{\left(\frac{de}{d\theta}\right)_\beta}{\left(\frac{de}{d\alpha}\right)_\alpha} = 1{,}56,$$

valeur proche du rapport calculé précédemment sur la base de l'hypothèse de Sherby.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) J. Collot et G. Cizeron, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 65, nos 7-8, 1968, p. 549-565.
(2) J. Collot, G. Cizeron et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 67, nos 7-8, 1970, p. 519-539.
(3) J. Collot et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 520.
(4) O. D. Sherby, *Acta Metallurgica*, 10, 1962, p. 135-146.
(5) Y. Adda, A. Kirianenko et C. Mairy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 445.
(6) G. Donze, *Thèse*, Nancy, 1958.

Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78, 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du phénomène de relaxation de la contrainte dans le cas du titane à* 295°K. Note (*) de MM. **Gérard Baur** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

La relaxation de la contrainte d'écoulement, dans le cas du titane, est interprétée dans le cadre de la théorie du glissement thermiquement activé.

Le but de ce travail est l'étude de la relaxation de la contrainte d'écoulement du titane à la température ambiante.

Les éprouvettes d'essais ont été découpées dans des tôles de titane Kroll [1] laminées de 96 % et recuites 1 h à 800°C sous 10^{-6} Torr.

L'analyse des courbes expérimentales révèle que la contrainte de traction décroît selon une loi logarithmique, observée également pour d'autres métaux [[2] à [6]], du type

(1) $$\sigma = \sigma_0 - a \log_{10}(bt + 1) \qquad (a,\ b : \text{constantes},\ t : \text{temps})$$

pour $bt \gg 1$;

(2) $$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma \cong a \log_{10} bt = \text{Cte} + a \log_{10} t,$$

$\Delta\sigma$ est une fonction linéaire de $\log_{10} t$ pour $t > 20$ s (*fig.* 1).

La vitesse de déformation totale de l'éprouvette ε'_t, est la somme des vitesses de déformation élastique ε'_e et plastique ε'_p. Pendant l'essai de relaxation, $\varepsilon'_t \cong 0$, d'où

(3) $$\varepsilon'_p = -\varepsilon'_e = -\frac{1}{\mathrm{E}}\frac{d\sigma}{dt} \qquad (\mathrm{E} = \text{module d'Young du métal}).$$

Si l'on tient compte de la déformation ε_m de la machine de traction, on doit écrire :

(3') $$\varepsilon'_p = -\frac{1}{\mathrm{E}}\frac{d\sigma}{dt} - \varepsilon'_m.$$

La déformation plastique de l'éprouvette se poursuit donc au cours de la relaxation, avec une vitesse décroissante, remplaçant une partie de la déformation élastique de l'ensemble éprouvette-dispositif de traction. L'accroissement du taux de déformation plastique dû à la relaxation étant faible (0,1 % pour $t = 10^3$ s), on pourra considérer que le phénomène se déroule à structure constante.

D'après la théorie du glissement thermiquement activé, la vitesse de déformation plastique en cisaillement est donnée par la relation

(4) $$\gamma'_p = \nu \exp\left\{-\frac{\mathrm{H}^* - \mathrm{V}^* \tau^*}{k\mathrm{T}}\right\},$$

où H* et V* sont l'énergie et le volume d'activation et τ^* la composante thermique de la contrainte résolue, celle-ci étant considérée comme la

somme d'une composante thermique et d'une composante athermique (contrainte interne). Il a été montré [(7), (8)] que, dans le cas du titane, l'augmentation de la contrainte appliquée avec le taux de déformation, à température et vitesse de déformation constantes, était due essentiellement à l'accroissement du terme σ_i de contrainte interne : $d\sigma_i \simeq d\sigma = \theta\, d\varepsilon$. Nous avons utilisé ce fait pour tenir compte de l'interaction avec la machine,

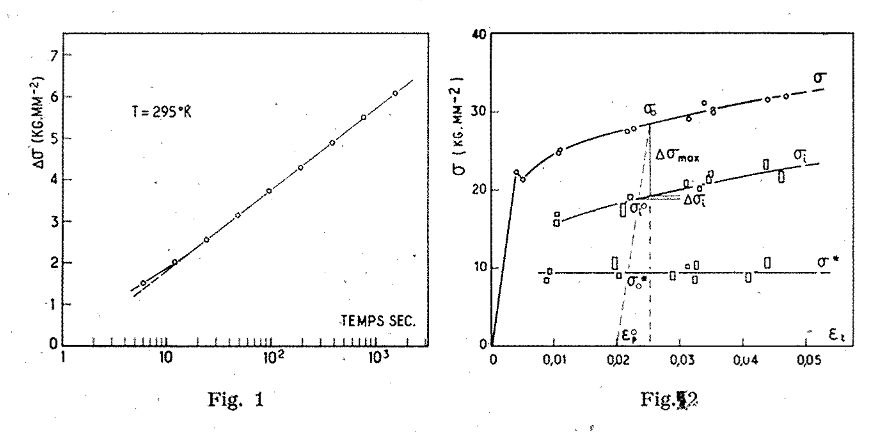


Fig. 1. — Amplitude de la relaxation de la contrainte en fonction du temps coordonnées semi-logarithmiques, $\varepsilon_t = 0{,}025$, $(\varepsilon_t')_0 = 2{,}08.10^{-4}\ \text{s}^{-1}$.

Fig. 2. — Contraintes interne et effective en fonction de la déformation ($\varepsilon_t' = 2{,}08.10^{-4}\ \text{s}^{-1}$).

selon la méthode de Sargent (9). Le calcul permet, à partir des relations (3') et (4), d'établir l'équation

$$(5)\qquad \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \frac{1}{\mathrm{B}} \ln \{ \mathrm{BC} \exp(\mathrm{B}\,\sigma_0)\, t + 1 \}, \qquad \text{où} \quad \mathrm{B} = \frac{\mathrm{VF}_s}{k\mathrm{T}}\left(1 + \frac{\theta\, s}{\mathrm{R}\, l}\right),$$

k étant la constante de Boltzman, T la température absolue, R la rigidité de la machine, θ le coefficient de consolidation pour le taux de déformation étudié, l et s les longueur et section de l'éprouvette pendant l'essai de relaxation, F_s le facteur de Schmid pris égal à 0,433 (8) et V le volume d'activation. Par comparaison des équations (1) et (5) :

$$a = \frac{2{,}3}{\mathrm{B}} = \frac{2{,}3\, k\mathrm{T}}{\mathrm{VF}_s}\left(1 + \frac{\theta\, s}{\mathrm{R}\, l}\right)^{-1}.$$

Le volume d'activation peut donc être calculé à partir de la pente des droites expérimentales (*fig.* 1). Le paramètre V ainsi mesuré est, en fait, le volume d'activation apparent, valeur approchée de V*, l'équation (5) étant obtenue en supposant le facteur de fréquence ν de l'équation (4)

indépendant de la contrainte. Dans le cas du métal étudié, le volume d'activation apparent reste constant au cours de la relaxation.

La réalisation d'essais pour différents taux de déformation révèle que la contrainte relaxée en un temps donné et donc la valeur de la pente a, ne varient pas avec la déformation initiale. Il en résulte que le volume d'activation est indépendant du degré d'écrouissage; la valeur moyenne obtenue est $V = 1\,128\ \text{Å}^3$.

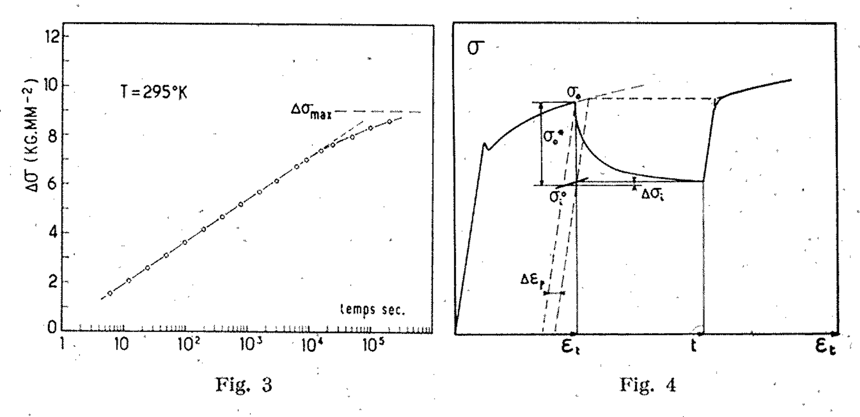


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Relaxation de la contrainte pour un essai de 50 h ($\varepsilon_t = 0{,}031$).

Fig. 4. — Schéma explicatif de la relaxation de la contrainte d'écoulement.

D'après la théorie du glissement thermiquement activé, la contrainte limite, pour laquelle $d\sigma/dt = 0$, doit être la contrainte interne. En tenant compte de l'accroissement $\Delta\sigma_i$ de la contrainte interne résultant de la déformation en relaxation, la contrainte maximale relaxée sera égale à $\sigma_0^* - \Delta\sigma_i$, σ_0^* étant la composante thermique de la contrainte d'écoulement par traction.

En pratique, la contrainte limite est difficile à atteindre en raison de la diminution de la densité de dislocations mobiles lorsque σ se rapproche de σ_i. Nous avons utilisé pour déterminer la contrainte interne la méthode d'encadrement décrite par Mac Ewen et coll. [10], où l'état d'équilibre est atteint en alternant décharges et périodes de relaxation. Les résultats, portés sur la figure 2, montrent que dans le domaine plastique, l'augmentation de la contrainte appliquée avec la déformation, reflète l'accroissement de la contrainte interne, la contrainte thermique ou effective σ^* restant pratiquement constante dans l'intervalle de déformation étudié. La lecture des courbes indique que l'augmentation de la contrainte interne pendant la relaxation est faible, comme il l'avait été supposé ($\Delta\sigma_{i\,\max} \cong 0{,}4\ \text{kg.mm}^{-2}$) et que l'amplitude maximale de la contrainte relaxée est indépendante du taux de déformation; $\Delta\sigma_{\max} \cong 9\ \text{kg.mm}^{-2}$ pour le métal étudié et la vitesse de déformation utilisée.

Un essai de relaxation de longue durée (50 h) révèle que pour $t > 10^4$ s, la relation (1) n'est plus vérifiée, la contrainte tendant asymptotiquement vers la contrainte limite théorique (*fig.* 3).

En conclusion, on peut dire que la relaxation de la contrainte d'écoulement apparaît comme une résorption partielle de l'énergie élastique emmagasinée (*fig.* 4), sous forme de travail de déplacement des dislocations mobiles. Dans le cas du titane, la contrainte décroît avec le temps selon une loi logarithmique pouvant s'interpréter par la théorie du glissement thermiquement activé, le phénomène étant indépendant du degré d'écrouissage. L'étude de la cinétique de décroissance permet d'accéder à des paramètres caractéristiques du mécanisme de déformation plastique : le volume d'activation et la contrainte thermique. Les résultats obtenus mettent en évidence la nature athermique de la consolidation, essentiellement due à l'augmentation de la densité de dislocations.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) Analyse : p. p. m. poids; O = 630; N = 89; C = 140; Fe = 985.

(2) P. Feltham, *J. Inst. Metals*, 89, 1961, p. 210.
(3) P. Feltham, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 989.
(4) P. Feltham, *Phys. Stat. Sol.*, 3, 1963, p. 1340.
(5) P. J. Wray et G. T. Horne, *Phil. Mag.*, 13, 1966, p. 899.
(6) R. W. Rohde et C. H. Pitt, *J. Appl. Phys.*, 39, nº 7, 1968, p. 3186.
(7) H. Conrad, *Can. J. Phys.*, 45, 1967, p. 581.
(8) C. Brehm, *Thèse*, Paris, 1970.
(9) G. A. Sargent, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 663.
(10) S. R. Macewen et coll., *Scripta Met.*, 3, 1969, p. 441.

Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Observation des domaines d'antiphase dans l'alliage* Au_3Cu *ordonné.* Note (*) de MM. **Denis Gratias** et **Marc Condat**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage Au_3Cu trempé depuis 926°C puis revenu 1 h à 150°C s'ordonne complètement à grande distance. L'observation en microscopie électronique par transmission montre des domaines d'antiphase de taille moyenne 350 Å bordés par des parois situées dans les plans { 100 }, état structural inaccessible par revenu direct prolongé de l'alliage.

Bien qu'une transformation ordre-désordre ait été mise en évidence dès 1952 par des mesures de résistivité, chaleur spécifique et diffraction des rayons X ([1]), aucune étude directe des domaines d'antiphase en microscopie électronique par transmission n'a encore été présentée. En effet, malgré des revenus prolongés (plusieurs mois) en dessous de la température critique (199°C) il ne fut pas possible de faire croître les domaines au-delà d'une taille limite estimée à 50 Å [([2]) à ([5])]. Cela a été expliqué par le fait que la température critique de la transformation ordre-désordre est trop basse pour que la diffusion dans l'état ordonné soit appréciable.

Il nous a paru intéressant d'étudier la mise en ordre sous l'effet d'une forte concentration en lacunes. Nous présentons ici des résultats obtenus sur des échantillons d'alliage Au_3Cu ordonnés après trempe depuis une température très voisine de la température de fusion (930°C).

Les lingots sont obtenus par fusion d'or de pureté 99,99 % et de cuivre de pureté 99,999 % à la composition stœchiométrique, en ampoule de silice scellée sous vide secondaire. Ces lingots sont laminés et découpés en lames de 7 cm de longueur, 1 cm de largeur et 0,08 mm d'épaisseur. Les lames sont chauffées dans une atmosphère contrôlée d'argon sous 1 Torr; elles sont ensuite trempées dans de l'eau au voisinage de 0°C puis placées 10 mn dans un bain d'azote liquide. Après décapage électrolytique

Explication de la Planche

Fig. 1. — Diagramme de diffraction électronique d'un échantillon d'alliage Au_3Cu trempé depuis 926°C et revenu 1 h à 150°C sous vide secondaire.

Fig. 2. — Parois d'antiphase dans un échantillon d'alliage Au_3Cu trempé depuis 926°C puis revenu 1 h à 150°C en fond clair, le contraste des parois d'antiphase est dû à la tache de surstructure 110.

Fig. 3. — Même plage que la figure 2, observée en fond noir sur la tache de surstructure 110.

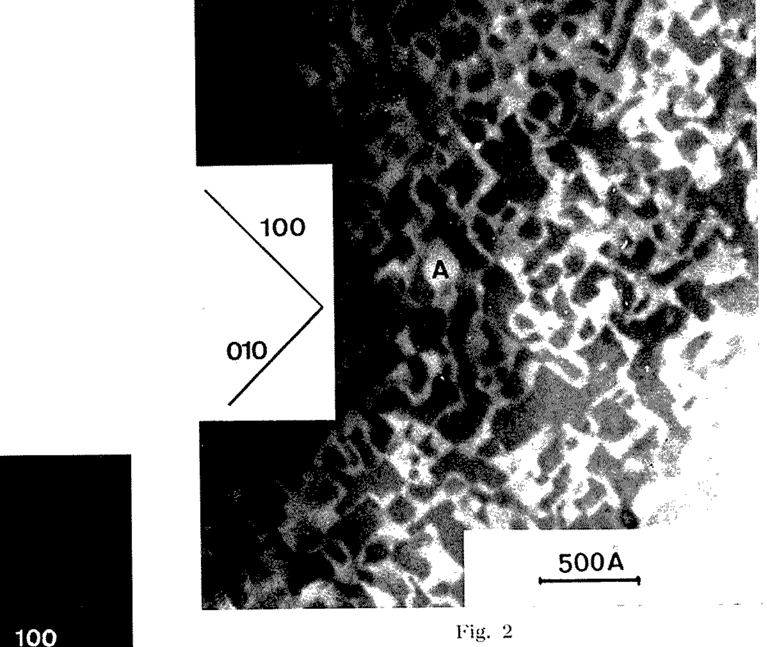


Fig. 2

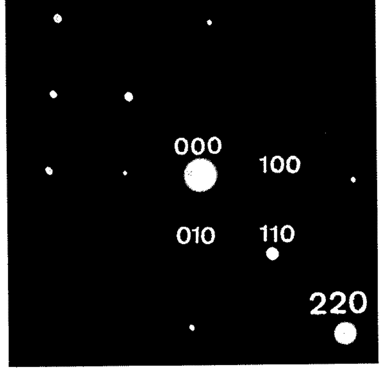


Fig. 1

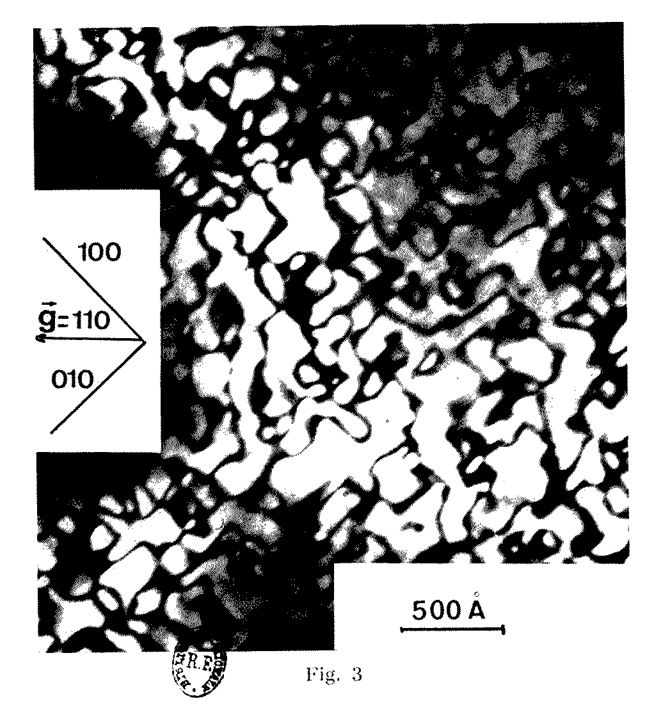


Fig. 3

dans un bain acétochromique, elles subissent alors un revenu à 150°C pendant 1 h sous vide secondaire dynamique (5.10^{-6} Torr); elles sont enfin amincies dans le même bain. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope « Philips E. M. 300 » muni d'une platine goniométrique.

Sur la figure 1 on peut voir un cliché de diffraction électronique d'un échantillon d'alliage Au_3Cu revenu 1 h à 150°C après trempe depuis 926°C. La figure 2 représente le fond clair correspondant et sur la figure 3 on peut voir le fond noir obtenu à partir de la tache de surstructure 110.

Ces deux micrographies et la diffraction n° 1 montrent que l'alliage est ordonné à grande distance de façon complète. Elles montrent de plus que, d'une part certaines dimensions des domaines d'antiphase peuvent atteindre 800 Å, et d'autre part que les parois limitant ces domaines sont du type de celles que l'on rencontre dans l'alliage Cu_3Au, c'est-à-dire qu'elles ont tendance à se placer dans les plans $\{100\}$. Les parois donnent un contraste visible lorsque $\vec{g}.\vec{R}$, où $\vec{R}$ est le vecteur de faute, est un nombre impair si bien que, sur la figure 3 où $\vec{g} = [110]$ seront visibles les parois de vecteur de faute $a/2\,[101]$ et $a/2\,[011]$. A ces vecteurs, sont associées :

— dans le plan (001) des parois de seconde espèce exclusivement (vecteur de faute non parallèle au plan de la paroi);

— dans les plans (010) et (100) des parois de première et seconde espèce.

Sur cette figure, les parois notées A parallèles au plan de la feuille mince sont de seconde espèce. Les parois situées dans les plans (010) et (100) perpendiculaires au plan de la lame mince sont, soit de première, soit de seconde espèce.

Discussion. — Grâce à l'introduction par trempe de lacunes en forte sursaturation, nous avons obtenu une mise en ordre très accélérée. En effet, alors que des revenus de l'alliage non trempé durant 200 h à 180°C (3) conduisent à une taille de domaines de 50 Å environ sans qu'une prolongation du revenu jusqu'à 2 000 h modifie cette taille, nous avons obtenu après un revenu très bref de 1 h à 150°C seulement, une taille de domaines de l'ordre de 350 Å. Cet état structural est impossible à atteindre par un revenu ordinaire. Ainsi, le traitement thermique que nous avons décrit, revenu après trempe brutale, permet, non seulement d'éliminer la phase désordonnée de façon accélérée mais aussi de faire croître les domaines.

On voit que la taille « limite » de 50 Å obtenue par les précédents auteurs est liée à la nature du traitement thermique subi et qu'elle n'est en rien une caractéristique absolue de l'alliage. L'introduction de lacunes en sursaturation permet probablement, grâce à la diffusion de celles-ci le long des parois d'antiphase, de faire croître les domaines après que ceux-ci soient venus au contact.

Nous apportons de plus la preuve que les parois de domaines se placent dans les plans $\{100\}$. Batterman (2) avait déjà émis une telle hypothèse

après une étude de la largeur relative des raies X (100) et (110) bien qu'il n'ait pas trouvé de dimensions des cordes interceptées par les parois parallèlement aux deux plans de diffraction (100) et (110) en bon accord avec le calcul.

Les micrographies que nous avons présentées montrent que l'on obtient une proportion de parois de seconde espèce du même ordre que celles que l'on trouve dans Cu_3Au, pour une taille comparable de domaines. Au_3Cu, qui possède la même structure ordonnée que Cu_3Au présente donc, du point de vue de l'énergie de configuration des caractéristiques très analogues à cet alliage : l'orientation préférentielle des parois selon les plans {100} montre qu'un modèle de premiers voisins est satisfaisant. Il reste cependant que l'énergie de configuration de Au_3Cu (270 cal/mol) ([1]) est très inférieure en valeur absolue à celle de Cu_3Au (500 cal/mol) comme le reflètent les températures critiques de ces deux alliages (respectivement voisines de 473 et 673°K) et, partant, l'énergie de paroi d'antiphase, moteur de la croissance des domaines en contact, est faible dans Au_3Cu ce qui en limite la taille par rapport à Cu_3Au.

En résumé, les lacunes en sursaturation introduites par trempe, accélèrent considérablement la cinétique de mise en ordre de l'alliage Au_3Cu et permettent d'obtenir des domaines de taille importante par rapport à celle observée dans les échantillons subissant un revenu direct.

Nous pensons qu'une telle méthode est susceptible d'être généralisée à d'autres alliages présentant une transformation ordre-désordre dont la température critique est petite par rapport à la température de fusion de l'alliage.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) M. HIRABAYASHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1951, p. 129.
(2) B. W. BATTERMAN, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 556.
(3) D. WATANABE et P. M. J. FISHER, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 2170.
(4) E. S. TOTH et H. SATO, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 3, 1964, p. 698.
(5) R. S. TOTH et H. SATO, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 9, 1966, p. 3367.

Laboratoire de Chimie appliquée,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.
n° 221,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du fluor dans l'aluminium par activation au moyen de photons* γ. Note (*) de M. **Bernard Vialatte**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction $^{19}F(\gamma, n)^{18}F$ permet de déterminer la concentration en fluor dans l'aluminium. Avec des photons γ d'énergie trop élevée, le dosage peut être faussé par des réactions interférentes se produisant sur les noyaux d'aluminium.

Le dosage de traces ultimes d'impuretés dans l'aluminium, lié aux recherches sur la purification de ce métal, est étudié au Centre d'Étude de Chimie métallurgique de Vitry depuis de nombreuses années [1]. Si le fluor ne constitue pas une impureté majeure de l'aluminium, les erreurs qu'il peut entraîner en interférant sur le dosage de l'oxygène au moyen de particules chargées [2] nécessitent une vérification de sa très faible concentration. A cette fin, nous avons utilisé la méthode d'analyse par activation au moyen de photons γ. La limite de détection du fluor dans l'aluminium par cette méthode est de $0{,}1.10^{-6}$ g/g. Nous avons également pu mettre en évidence une réaction nucléaire interférente se produisant sur l'aluminium lui-même et pouvant dans certains cas, causer une erreur très importante lors du dosage du fluor.

Lors de l'irradiation dans les photons γ, le fluor donne du fluor 18 par la réaction $^{19}F(\gamma, n)^{18}F$. Le fluor 18 émet un rayonnement β^+ et a une période de 110 mn. L'échantillon et les étalons sont irradiés simultanément pendant 60 mn dans un flux de photons γ produit par freinage d'un faisceau d'électron d'intensité 50 μA et d'énergie variant de 30 à 55 MeV selon l'irradiation.

Les échantillons à analyser sont constitués de plaquettes de dimensions suivantes : $10 \times 10 \times 2$ mm. Les étalons sont constitués de fluorure de sodium réparti en couche mince entre deux feuilles d'aluminium de même surface que les échantillons. Le sodium donne du fluor 18 lors de l'irradiation dans les photons γ mais il est possible de calculer l'activité relative créée à partir de cet élément par rapport à celle créée à partir du fluor [3] et, par conséquent, d'effectuer les corrections qui s'imposent.

Après irradiation, les échantillons sont décapés dans plusieurs solutions acides successives, pesés et dissous dans de la soude 12 N. L'activité due au sodium 24 produit selon la réaction $^{27}Al(n, \alpha)^{24}Na$, peut gêner la détection de celle due au fluor 18. La séparation chimique du fluor 18 peut être faite par entraînement à la vapeur de l'acide silicifluorhydrique [4]. Dans le cas des échantillons irradiés à des énergies supérieures

à 50 MeV, nous nous sommes contenté de dissoudre l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique 6 N et d'éliminer le sodium par fixation de celui-ci sur du pentoxyde d'antimoine hydraté ([5]). Le fluor qui, normalement, est fixé partiellement ([6]), est complètement élué en présence d'aluminium.

TABLEAU

Échantillons analysés	Énergie en MeV des photons γ	Teneur apparente en oxygène exprimée en 10^{-6} g/g
Aluminium de première électrolyse..........	40	3,2–3,5
Aluminium de double électrolyse...........	30	≦0,1
	40	3,0–3,8
	45	15–18
	51	230
	53	340
	55	540
Aluminium purifié par fusion de zone.......	30	≦0,1
	40	4,5

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Pour une irradiation à 30 MeV, nous ne pouvons déceler le fluor dont la concentration est inférieure à $0,1.10^{-6}$ g/g. A 40 MeV, la teneur apparente en fluor est plus élevée (de 3 à 5.10^{-6} g/g) et ne dépend pas de la pureté de l'aluminium analysé. L'augmentation très rapide de la teneur apparente en fluor dans l'aluminium conduit pour des énergies de 50 à 55 MeV, à des valeurs très élevées. Ceci peut s'expliquer par la production de fluor 18 à partir de l'aluminium lui-même selon les réactions $^{27}Al\,(\gamma, 2\,\alpha\, n)\,^{18}F$ (Q = 31 MeV) et $^{27}Al\,(\gamma, {}^{9}Be)\,^{18}F$ (Q = 29,5 MeV).

Seules les irradiations faites à des énergies de l'ordre de 30 MeV semblent pouvoir permettre un dosage réel du fluor dans l'aluminium. Dans ce cas, nous ne trouvons que des limites qui pourraient sans doute être abaissées en améliorant nos conditions de mesure de la radioactivité, mais qui resteront, de toute façon, assez élevées (supérieures à 10^{-8} g/g), le fluor s'activant d'autant moins que l'énergie est faible.

Cette méthode de dosage du fluor peut être appliquée aux autres métaux purs. Dans le cas du fer, après des irradiations à 40 MeV, il est possible de déterminer des limites expérimentales de $0,02.10^{-6}$ g de fluor par gramme de fer. Aucune réaction interférente ne semble se produire à partir de la matrice à des énergies inférieures à 40 MeV.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

([1]) A. Lesbats, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 293.
([2]) J. L. Debrun, J. N. Barrandon et Ph. Albert, *Modern Trends in Activation Analysis*, NBS Special publication, 312, n° 2, 1969, p. 774; Ch. Engelmann, *J. Radioanal. Chem.*, 7, 1971, p. 281.
([3]) Ch. Engelmann, *J. Radioanal. Chem.*, 6, 1970, p. 399.
([4]) B. Vialatte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1971, p. 347.
([5]) F. Girardi et E. Sabbioni, *J. Rad/ohnal. Chem.*, 1, 1968, p. 169.
([6]) B. Vialatte, J. N. Barrandon, S. Alexandrov, I. N. Bourrelly, C. Cleyrergue, N. Deschamps et H. Jaffrezic, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 5, n° 1, 1970, p. 59.

Laboratoire d'analyse par activation P. Süe,
C. E. N. Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Rôle des amines dans la séparation des ions K^+ et Na^+* (1). *Étude chromatographique.* Note (*) de Mme **Hélène Starer Mendes**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est montré que la chromatographie sur plaques permet de préciser qualitativement le rôle des amines grasses et plus particulièrement de l'oleylamine dans la séparation des sels de potassium et de sodium par la silice.

Plusieurs méthodes physicochimiques permettent de séparer les sels de potassium, des sels de sodium. La plupart de ces méthodes font intervenir des amines à chaîne longue pour faciliter la séparation (2). H. Seiler (3) sépare des cations, sans utiliser d'amine, par chromatographie sur plaque de silice, l'éluant est l'éthanol acétique, la migration dure 50 mn. J. Stolkowski et B. Lubochinsky (4) ont repris les expériences de flottation et de chromatographie, en utilisant pour cette dernière, des petites plaques de 8×2,5 cm recouvertes de silice, traitée par des amines à chaîne longue, telles que la stéarylamine et l'oleylamine; dans ce cas la durée de migration est très courte, 5 mn, et l'amine augmente de façon spectaculaire la séparation des deux ions. Ces observations, comme celles de H. Seiler prouvent que l'adsorption est due fondamentalement à la silice, mais que les amines peuvent jouer un rôle important dans la séparation des sels.

Dans le présent travail nous essayons d'élucider le rôle joué par l'amine et plus particulièrement par l'oleylamine en prenant pour point de départ le travail de J. Stolkowski et B. Lubochinsky. Nous avons repris systématiquement les expériences basées sur la chromatographie sur gel de silice avec ou sans amine. Les chromatographies en couche mince sont faites sur grandes plaques (20×20 cm) recouvertes de couches de silice H qui ont des épaisseurs de 1 et 0,5 mm correspondant à 5 et 2,5 g de silice. La silice est imprégnée d'oleylamine par suspension de la poudre de silice dans une solution chloroformique d'amine suivie d'évaporation sous vide. Après ce traitement la silice contient 0,025 g d'amine par gramme de silice. L'élution des sels est faite par l'eau ou l'acide acétique 0,1 N, les taches sont révélées par autoradiographie quand les chromatogrammes sont faits avec ^{42}K ou ^{24}Na, par l'acide violurique ou le bleu de bromothymol dans les autres cas. La silice « Merck » contenant déjà des ions K^+ et Na^+, nous avons pensé qu'il fallait la laver avant utilisation : après 15 lavages à l'acide acétique à 20 % et plusieurs rinçages, la silice est parfaitement désionisée mais elle prend une consistance telle qu'elle tient difficilement sur les plaques, surtout quand elle est imprégnée d'amine, c'est pourquoi nous avons utilisé la silice « Merck » du commerce dans la plupart des cas.

TABLEAU I

Chromatographie en couche mince sur gel de silice Merck H

(R_f absolu $\pm$ 0,04)

Support	Silice 5 g				Olelyamine silice 5 g				Silice 2,5 g		Oleylamine silice 2,5 g			
Éluant	H_2O		CH_3COOH		H_2O		CH_3COOH		H_2O		H_2O		CH_3COOH	
Substance chromatographiée... Dépôt (µmole)	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+
20.........	–	–	–	–	–	–	0,61	0,51	–	–	–	–	0,86	0,78
3,2.......	0,35	0,21	0,93	0,78	0,50	0,21	0,70	0,57	0,33	0,33	0,70	0,54	–	–
2.........	–	–	0,87	0,80	–	–	0,67	0,61	–	–	–	–	–	–
0,8.......	–	–	–	–	0,35	0,23	–	–	0,20	0,20	0,38	0,31	–	–
0,002.....	0,21	0,14	0,86	0,57	0,29	0,14	0,67	0,43	–	–	–	–	–	–

Les résultats principaux sont réunis dans le tableau I. Sur la silice H, si l'on tient compte de la reproductibilité et de la grosseur des taches, les R_f absolus sont entachés d'une erreur absolue de 0,04. On voit que dans l'ensemble la silice ne retient pas de la même façon KCl et NaCl. Sur silice seule, la migration est plus importante avec l'éluant acide acétique qu'avec l'éluant d'eau. La présence d'amine augmente la migration de Na^+ avec l'éluant eau et diminue les migrations des deux ions avec l'acide acétique. Les résultats concordent avec ceux de H. Seiler, J. Stolkowski et B. Lubochinsky, il faut cependant remarquer que la séparation est meilleure sur les petites plaques de ces derniers que sur les grandes plaques de H. Seiler ou les nôtres.

TABLEAU II

Chromatographie sur papier silicique « Whatmann »

(R_f absolu ± 0,04)

Support.......	Papier silicique				Papier silicique et amine			
Éluant........	H_2O		CH_3COOH		H_2O		CH_3COOH	
Substance chromatographiée.. Dépôt (μmole)	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
1,6.......	0,82	0,02	0,84	0,82	0,91	0,77	0,82	0,82
0,001....	0,03	0,01	0,64	0,64	–	–	–	–

Cette dernière remarque comme tous les résultats précédents vérifient la même hypothèse, à savoir que la sélection et l'adsorption sont dues fondamentalement à la silice qui possède des sites pour les deux ions, le rôle de l'amine consistant à faire un écran en forme de treillis qui inhiberait de façon plus importante la rétention de Na^+. En effet :

1° Les R_f de K^+ et Na^+ sont différents car les premiers sites sont utilisés par K^+, Na^+ migrant plus loin du fait que c'est un ion plus hydraté donc plus gros; la migration de K^+ et Na^+ augmente quand leur concentration augmente car les premiers sites sont alors saturés. De même, l'acide acétique pouvant occuper certains sites on comprendrait que les ions K^+ comme les ions Na^+ migrent plus haut et effectivement les R_f obtenus lorsque l'élution est faite avec l'acide acétique sont plus élevés que les R_f obtenus avec l'eau comme éluant.

2° Si l'amine constitue une sorte d'écran en réduisant l'accessibilité des sites, la fixation des ions Na^+ devient encore plus difficile, c'est ce qui expliquerait le renforcement de la séparation. Cependant, le phénomène est plus marqué dans l'eau car lorsque l'acide acétique est utilisé comme éluant, du fait qu'il dissout l'amine, il supprimerait l'écran.

D'autre part, avec cette notion de site il est bien évident que l'on retrouve les mêmes phénomènes s'il y a moins de silice par plaque ou si la silice est lavée avant sa mise en couche mince sur les plaques. Par exemple, sur des plaques faites avec 5 g de silice lavée on obtient respectivement pour R_f : 1,00 et 0,57 avec 3,2 μmole de NaCl et de KCl chromatographié. De même, le rôle de l'amine permet de comprendre pourquoi la séparation est meilleure sur les chromatographies faites à partir de petites plaques : grâce au temps de migration plus court, 5 mn au lieu de 2 h, on évite toute éventualité de dissolution de l'amine.

[Une série de chromatographies a été faite avec du papier silicique au lieu de plaques : les résultats sont réunis dans le tableau II. Ils montrent que l'amine ne se comporte pas comme dans les chromatographies en couche mince; il est probable que la texture du papier intervient et que la couche silicique est trop mince, mais on peut remarquer l'excellente séparation entre KCl et NaCl obtenue dans le cas de l'élution par l'eau.]

Il est donc possible d'affirmer grâce à cette série d'expériences que le rôle de l'amine est de faire écran aux sites de la silice, le système silice-amine devenant un inhibiteur de rétention de l'ion Na^+.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(¹) Ce travail a bénéficié de l'aide financière du C. E. A.

(²) F. Sebba, *Ion Flottation*, Elsevier P. C.

(³) H. Seiler, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 2629.

(⁴) J. Stolkowski et B. Lubochinsky, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2059.

Laboratoire de Physiologie chimique,
Faculté des Sciences,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'oxydation de la phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine par l'acide periodique.* Note (*) de MM. **Georges Mahuzier, Michel Hamon, Jean Gardent** et **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxydation de la phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4. isoquinoléine par l'acide periodique provoque une consommation anormalement élevée de cet oxydant. L'analyse des gaz met en évidence un léger excès d'anhydride carbonique. L'existence de méthanol dans les produits réactionnels conduit à envisager une réaction secondaire mettant en jeu les groupements méthoxylés.

L'oxydation periodique des acides aminés aliphatiques conduit normalement à la formation d'anhydride carbonique et de dérivés iminés, eux-mêmes décomposés en ammoniac et aldéhydes.

Dans le cadre général d'une étude de l'action de l'acide periodique sur des dérivés isoquinoléiques ([1]), nous avons soumis à cette oxydation un acide aminé : la phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine [I].

Ce produit s'oxyde en libérant essentiellement de l'anhydride carbonique et de la phényl-1 diméthoxy-6.7 dihydro-3.4 isoquinoléine [II].

H_3CO, H_3CO, C_6H_5, COOH, NH — HIO_4 → H_3CO, H_3CO, C_6H_5, N + CO_2

I II

Après 63 jours d'oxydation, on observe une consommation considérablement augmentée d'acide periodique, en même temps qu'une différence assez nette entre les quantités d'anhydride carbonique et de base libérées.

Nous avons, en outre, isolé de très faibles quantités de produits de réaction secondaire : la phényl-1 diméthoxy-6.7 isoquinoléine [III] et un produit plus oxygéné, non basique, que nous pensons être le N-phényl-diméthoxy-6.7 dihydro-3.4 isocarbostyryle [IV]. En effet, le spectre infrarouge de ce dernier produit présente un pic à 1 625 cm^{-1} indiquant la présence d'un carbonyle amidique. Le spectre ultraviolet montre une très grande analogie avec celui du diméthoxy-6.7 dihydro-3.4 isocarbostyryle ou corydaldine [V].

H_3CO, H_3CO, C_6H_5, N — H_3CO, H_3CO, O, $N-C_6H_5$ — H_3CO, H_3CO, O, NH

III IV V

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU

Temps = 0.	Acide periodique			1000 μM
	Phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétra-hydro-1.2.3.4 isoquinoléine			300 μM
Temps = 63ᵉ jour.	Acide periodique			525 μM
	Bases isolées	Phényl-1 diméthoxy-6.7 dihydro-3.4 iso-quinoléine	258 μM	260 μM
		Phényl-1 diméthoxy-6.7 isoquinoléine	1,5 μM	
		N-phényl-diméthoxy-6.7 dihydro-3.4 isocarbostyryle	0,5 μM	
	Anhydride carbonique			307 μM

La cinétique de l'oxydation est suivie à l'aide de plusieurs méthodes :

— colorimétrie de l'excès d'acide periodique par la technique à l'ortho-dianisidine de M. Guernet ([3]);

— oxydoréductimétrie de l'excès d'acide periodique par les techniques de Malaprade ([5]) et de Fleury et Lange ([2]);

— spectrophotométrie à 365 nm de la phényl-1 diméthoxy-6.7 dihydro-3.4 isoquinoléine;

— spectrofluorimétrie de cette base et de la phényl-1 diméthoxy-6.7 isoquinoléine;

— gazométrie de l'anhydride carbonique suivant la technique de M. Chaigneau ([4]).

Comme le montrent les résultats donnés ci-dessus, la présence de faibles quantités de produits secondaires ne permet pas d'expliquer la très forte consommation d'acide periodique. En outre, les techniques gazométriques font ressortir l'absence de gaz autre que l'anhydride carbonique et notamment d'oxygène ou d'ozone pouvant provenir d'une destruction d'acide periodique.

Nous avons envisagé alors la possibilité d'une attaque des groupements méthoxylés. Cette hypothèse a été confirmée par l'identification et le dosage de méthanol. Celui-ci a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse selon la technique dite du « Head Space ». La proportion est de l'ordre de 80 μM de méthanol pour 300 μM de l'acide aminé initial.

Cependant, nous savons que l'action de l'acide periodique sur les groupements O-diméthoxylés n'est pas générale. Par exemple, la phényl-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine ne consomme pas d'acide periodique et ne libère pas de méthanol sous l'action de ce réactif.

Au contraire, l'action de cet oxydant sur un monoéther de diphénol, la phényl-1 hydroxy-6 méthoxy-7 dihydro-3.4 isoquinoléine [VII] est

rapide et la consommation de ce réactif oxydant est de l'ordre de 10 moles par mole de produit. Dans cette réaction, apparaissent deux moles d'anhydride carbonique et une de méthanol.

Nous pensons donc qu'au cours de l'oxydation de la phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, il se produit, au moment de l'élimination d'anhydride carbonique, un carbocation [VI] conduisant, soit à la formation d'une dihydro-isoquinoléine, soit à l'élimination d'une molécule de méthanol.

VI VII

Dans ce dernier cas, le processus d'attaque d'un mono-éther de phénol est mis en œuvre et conduit à l'apparition d'anhydride carbonique et à une consommation considérable d'acide periodique. Ces deux résultats sont en accord avec les observations expérimentales.

(*) Séance du 28 juin 1971.
(1) M. Chaigneau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4133-4143.
(2) P. Fleury et L. Lange, *J. Pharm. Chim.*, 17, 1933, p. 313-326.
(3) M. Guernet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 478-482.
(4) G. Mahuzier et M. Hamon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 684-687.
(5) L. Malaprade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1928, p. 683-696.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'U. E. R.
de Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Paris XI, E. R. n° 42,
Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75-*Paris*, 6e
et
Laboratoire de Chimie organique,
Pharmacie Centrale des Hôpitaux,
47, *quai de la Tournelle*,
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la localisation des ions carbonate dans le réseau des apatites calciques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Labarthe, Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie par des méthodes chimiques et physicochimiques une apatite synthétique fortement carbonatée. La spectrométrie infrarouge et l'analyse chimique permettent de montrer que les tunnels de cette apatite sont vides et qu'elle correspond en fait au phosphate tricalcique dont certains sites PO_4^{3-} sont occupés par des ions CO_3^{2-}. Chaque ion CO_3^{2-} est associé à un ion OH^-.

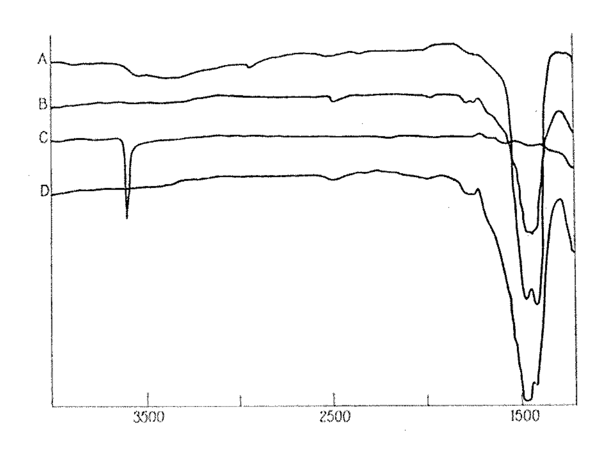
On sait qu'il existe deux types d'apatites carbonatées, les apatites carbonatées de type A dans lesquelles les ions carbonate sont localisés sur les axes sénaires hélicoïdaux [(1) à (4)] et les apatites carbonatées de type B dans lesquelles les ions carbonate se fixent dans des sites différents dont la position dans le réseau est mal connue [(4) à (8)]. Ces deux types d'apatites se différencient en particulier par leurs spectres de rayons X et leurs spectres infrarouges (4). Nous nous proposons dans cette Note de préciser la localisation des ions carbonate des apatites de type B.

On obtient une apatite de type B fortement carbonatée en réalisant une coprécipitation à chaud de carbonate et de phosphate de calcium, à partir d'une solution de carbonate et de phosphate d'ammonium d'une part, et d'une solution d'acétate de calcium d'autre part. Nous avons effectué une étude de cette apatite par spectrographie infrarouge et nous avons déterminé sa formule moléculaire.

La spectrographie infrarouge montre que cette apatite ne contient ni ions OH^- ni ions CO_3^{2-} centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal. En effet, les bandes d'absorption de ces ions OH^- (630 et 3 560 cm^{-1}) et de ces ions CO_3^{2-} (1542 cm^{-1}) n'apparaissent pas dans le spectre (*fig.*, courbe A).

Cependant, la sensibilité de cette méthode à la présence des ions OH^- n'est pas suffisante pour que l'on puisse déduire, de l'absence de bandes d'absorption, l'absence d'ions OH^- centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal. Par contre, on sait que les ions OH^- de l'hydroxyapatite sont localisés dans ces sites et que leur traitement en atmosphère de gaz carbonique sec à 900°C conduit à la substitution des ions OH^- par des ions CO_3^{2-} (1). Lorsque l'apatite fortement carbonatée de type B subit ce traitement il n'apparaît aucune bande caractéristique des ions carbonate localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal (*fig.*, courbe B). La sensibilité de cette dernière détermination permet d'affirmer que cette apatite fortement carbonatée ne contient pas d'ions OH^- sur l'axe sénaire hélicoïdal : *les tunnels que présente le réseau de cette apatite sont vides.*

D'autre part, si l'on chauffe l'apatite carbonatée à 900°C en atmosphère d'azote très sec, il se produit une décarbonatation complète du réseau et il se forme de l'oxyde de calcium. On note, en outre, que le spectre d'absorption infrarouge du produit de décomposition présente à 3 600 cm^{-1} une bande OH^- dont la position est différente de celle des ions OH^- localisés dans les tunnels (3 560 cm^{-1}) (*fig.* courbe C). Si on carbonate de nouveau le mélange précédent en le traitant par du gaz carbonique sec



Spectre d'absorption dans l'infrarouge
(domaine compris entre 4 000 et 1500 cm^{-1}) :

A : d'une apatite de type B fortement carbonatée;
B : de l'échantillon précédent chauffé pendant 5 jours, à 900°C, en atmosphère de gaz carbonique sec;
C : de l'échantillon A chauffé pendant 6 h à 900°C, en atmosphère d'azote sec;
D : de l'échantillon C chauffé pendant 5 jours en atmosphère de gaz carbonique.

vers 900°C, il se forme une apatite très voisine de l'apatite carbonatée initiale mélangée à une petite quantité de carbonate de calcium : après ce traitement, on constate en particulier, que la bande d'absorption des ions OH^- a disparu (*fig.*, courbe D). *L'apatite fortement carbonatée dans les sites de type B contient donc des ions OH^- localisés hors des tunnels.* La spectrométrie infrarouge permet de déceler leur présence lorsque les ions carbonate ont été éliminés de la structure.

Il résulte de ces observations que les ions CO_3^{2-} et OH^- sont très certainement localisés dans les seuls sites anioniques disponibles dans le réseau apatitique, c'est-à-dire les sites des ions PO_4^{3-}.

Sur cette base, les résultats de l'analyse chimique permettent d'établir que le réseau contient 6 ions ($PO_4^{3-} + CO_3^{2-}$) pour 9 ions Ca^{2+}. En outre,

la condition d'électroneutralité conduit à la composition de la maille exprimée par la formule

$$Ca_9 (PO_4)_{4,40} (CO_3)_{1,60} OH_{1,60}.$$

Les ions OH^- en nombre égal aux ions CO_3^{2-} dont très certainement associés à ces derniers dans le réseau : cette association permet en effet de rendre compte de l'absence des bandes d'absorption OH^- lorsque les ions carbonate sont présents dans le réseau et de leur apparition après décarbonatation de l'apatite. Il peut se produire des interactions entre les ions OH^- et les ions CO_3^{2-} très proches les uns des autres telles que les ions OH^- ne puissent plus vibrer comme des ions libres.

La formule précédente que l'on peut donc écrire

$$Ca_9 (PO_4)_{4,40} (CO_3, OH)_{1,60}$$

est compatible avec la constitution générale des apatites : on sait, en effet, que, quelles que soient les variations de composition de ces apatites, les six sites des ions PO_4^{3-} sont occupés.

Ainsi, l'apatite de type B fortement carbonatée apparaît-elle comme une apatite déficiente en ions calcium : ceci exclut la nécessité de substituer un ion calcium par un ion monovalent chaque fois qu'un ion phosphate est remplacé par un ion carbonate. Elle est en fait très semblable au phosphate tricalcique précipité ([9]) dont elle dérive par la substitution de certains ions PO_4^{3-} par des ensembles (CO_3^{2-}, OH^-).

(*) Séance du 21 juin 1971.

([1]) R. WALLAEYS, *C. R. Coll. intern. Chimie pure et appliquée*, Münster, Westphalie, 1954, p. 183.

([2]) A. N. AKHAVAN-NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.

([3]) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1161.

([4]) G. BONEL et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 923.

([5]) G. BONEL et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1010.

([6]) D. MC CONNELL, *J. of Dent. res.*, 31, n° 1, 1952, p. 53; *Arch. of oral biol.*, 10, 1965, p. 421; *Die Naturwiss.*, 8, 1965, p. 183.

([7]) R. ZAPANTA-LEGEROS, *Nature*, 206, n° 4982, 1965, p. 403.

([8]) R. ZAPANTA-LEGEROS, *Thèse Ph. D.*, New-York University, 1967.

([9]) J. C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1585.

Université Paul Sabatier,
Laboratoire de Chimie des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorosélénires des éléments légers des terres rares.* Note (*) de M. **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois types cristallins ont été mis en évidence : quadratique de type PbFCl de LaSeF (β) à GdSeF, hexagonal de groupe spatial P $6_3/mmc$ pour LaSeF (α), rhomboédrique de groupe spatial R$\overline{3}$ *m* pour La_2SeF_4, Ce_2SeF_4, Pr_2SeF_4 et Nd_2SeF_4. Les dimensions de chaque maille ont été calculées.

Cette étude des composés fluorosélénés des éléments des terres rares vient compléter celle d'une Note [1] précédente concernant la série des dérivés LSF. La même méthode de préparation a été utilisée : chauffage de mélanges équimoléculaires de LF_3 et $L_2 Se_3$ en creusets de graphite contenus dans des ampoules de silice scellées sous vide. Dès 600°C, on observe une réaction entre le fluorure et le séléniure, mais celle-ci conduit la plupart du temps à des mélanges de phases qu'il est très difficile d'isoler à l'état pur. Nous avons identifié :

— LSeF, quadratique, de type PbFCl, comme pour LSF;
— LaSeF α, variété cristalline hexagonale particulière au lanthane;
— L_2SeF_4, nouveau fluorure de symétrie rhomboédrique;
— LSe_2, polyséléniure orthorhombique.

Les trois premières séries de composés sont décrites ici pour la première fois.

1. LSeF quadratique de type PbFCl. — Pour la préparation de ces composés, le mieux est d'opérer rapidement, tout séjour prolongé à haute température provoquant l'apparition de quantités croissantes de LSe_2 et de L_2SeF_4. Le mélange LF_3 + L_2Se_3 est comprimé sous forme de pastille et placé dans un tube de graphite fermé, disposé dans un tube de silice recouvert intérieurement de carbone miroitant. Ce tube est rempli d'azote et communique avec l'atmosphère par un long capillaire à parois épaisses. Le mélange réactionnel est d'abord chauffé 10 mn à 1350-1400°C, ce qui

Tableau I

Quadratique; Type PbFCl; Z = 2.

	Couleur	a (Å)	c (Å)	d_{calc} (g/cm)^3
LaSeF β	Rouge sombre	4,14	7,17	6,40
CeSeF	Rouge sombre	4,09	7,15	6,61
PrSeF	Rouge sombre	4,05	7,13	6,78
NdSeF	Rouge sombre	4,02	7,12	6,99
SmSeF	Rouge sombre	3,97	7,10	7,37
GdSeF	Rouge sombre	3,93	7,08	7,75

TABLEAU II

Hexagonal; Groupe spatial P $6_3/mmc$; Z = 2.

	Couleur	a (Å)	c (Å)	d_{calc} (g/cm³)
LaSeF α	Vert pâle	4,21	8,18	6,26

TABLEAU III

Rhomboédrique; Groupe spatial R $\bar{3}$ m; Z = 1;
Paramètres hexagonaux correspondants; Z = 3.

	Couleur	a (Å)	c (Å)	d_{calc} (g/cm³)
La_2SeF_4	Blanc	4,180	23,27	6,12
Ce_2SeF_4	Jaune	4,144	23,09	6,31
Pr_2SeF_4	Vert	4,114	22,96	6,46
Nd_2SeF_4	Violet	4,090	22,84	6,67

provoque la réaction et la fusion de LSeF formé. On maintient ensuite 10 mn à 1100°C : le liquide reste quelque temps en surfusion, puis cristallise. Après refroidissement, on obtient des cristaux très bien développés, tous colorés en rouge plus ou moins sombre.

Les diffractogrammes X de poudres sont tout à fait analogues à ceux obtenus avec les composés de la série LSF. Cette analogie nous a permis d'indicer les raies et de calculer les dimensions des mailles cristallines (tableau I). Ce type cristallin, qui s'étendait jusqu'à l'erbium dans la série LSF, s'arrête ici au gadolinium. Pour le lanthane, ce type représente la forme β de haute température.

2. LaSeF α HEXAGONAL, DE BASSE TEMPÉRATURE. — Un chauffage prolongé entre 550 et 750°C de LaSeF β conduit à l'apparition d'un nouvel arrangement cristallin, mais la transformation n'arrive pas à être complète. Après des séjours de 2 semaines à 760°C ou 5 semaines à 520°C, nous n'avons obtenu que 40 à 50 % de α à côté de la phase β. Le procédé qui nous a fourni le meilleur rendement et aussi permis d'isoler des monocristaux consiste à opérer comme pour LaSeF β : préparation et fusion à 1300-1400°C pendant 10 mn en tube ouvert en atmosphère d'azote, mais en disposant la pastille directement sur la paroi de carbone miroitant. Le tube est ensuite porté instantanément à 600°C de manière à effectuer une trempe. Sur le support très lisse de carbone, on observe une surfusion se prolongeant jusqu'à une température suffisamment basse pour que, lorsque celle-ci cesse, la forme α apparaisse. Après refroidissement, la masse obtenue ressemble un peu à un verre dévitrifié de couleur verdâtre. Dans les cas les plus favorables le produit final contient environ 90 % de LaSeF α.

Les diffractogrammes X de poudre nous ont permis d'interpréter immédiatement les raies dans le système hexagonal (tableau II).

La densité a été déterminée sur un échantillon contenant, d'après un étalonnage en intensité des diffractogrammes X, 17 % de LaSeF β. Nous avons trouvé 6,10 g/cm³ à 23,8°C. En tenant compte de la teneur en variété β et de sa densité théorique, nous avons ramené cette valeur expérimentale à 6,04 g/cm³, en bon accord avec la densité calculée.

Nous avons pu vérifier la transformation complète de cette variété verte α en la variété rouge β par un chauffage de 12 jours à 930°C. Par contre, comme nous l'avons vu, la transformation inverse ne nous a donné que des mélanges des deux phases en proportions à peu près équivalentes.

3. Fluoroséléniures L_2SeF_4 rhomboédriques. — Un chauffage plus ou moins prolongé à haute température du mélange L_2Se_3 + 4 LF_3 (correspondant à L_2SeF_4) ne conduit pas à un produit pur : on obtient toujours un mélange où sont présents L_2SeF_4, LSeF et LF_3. Nous avons alors cherché à opérer de manière à éviter tout excès final de LF_3, car ce dernier est impossible à éliminer ultérieurement, vu sa grande stabilité.

On part du mélange comprimé de L_2Se_3 + 3 LF_3 que l'on chauffe jusqu'à fusion, puis maintient à 1100°C comme il a été décrit pour LSeF. On peut aussi chauffer à 1 000°C pendant 4 jours : on obtient alors une cristallisation sans fusion préalable. Dans les deux cas, le mélange final est constitué uniquement de cristaux séparés de LSeF et L_2SeF_4. En traitant l'ensemble par de l'acide sulfurique d'abord dilué, puis concentré, on détruit complètement LSeF sans attaquer L_2SeF_4. On termine par des lavages à l'eau et à l'alcool suivis de séchage.

La résistance de L_2SeF_4 aux agents chimiques ne nous a pas permis d'envisager une analyse élémentaire. Nous avons seulement cherché à fixer la composition en observant la variation de l'excès de CeF_3 contenu dans les produits de réaction de huit mélanges contenant initialement Ce_2Se_3 et 54 à 70 % de CeF_3 chauffés 4 jours à 1 000°C dans le même tube scellé. Les proportions de CeF_3 étaient mesurées en évaluant l'intensité des raies sur les diffractogrammes X de poudres, après des étalonnages préalables avec des mélanges en proportions connues de Ce_2SeF_4 et CeF_3 purs. La courbe obtenue nous a conduit à retenir la formule Ce_2SeF_4.

Ce_2SeF_4 se présente sous forme de cristaux jaunes plus ou moins foncés, souvent volumineux, à aspect prismatique et appartient à un type nouveau, de symétrie rhomboédrique. Les raies des diffractogrammes X de poudres ont été indicées dans une maille hexagonale triple et les dimensions des mailles calculées et rassemblées dans le tableau III.

La mesure de la densité de La_2SeF_4 sur un échantillon pur nous a donné 6,06 g/cm³ à 23,6°C, résultat en bon accord avec la valeur calculée ci-dessus.

Les structures cristallines de LaSeF α et de Ce_2SeF_4 ont été établies par Nguyen Huy Dung et P. Laruelle (²) sur des cristaux que nous avons

isolés. On relève dans ces deux composés de grandes analogies structurales liées à la présence de couches planes $(LF)_n$ dans lesquelles chaque sorte d'atome est entourée par 3 atomes de l'autre sorte, disposés aux sommets d'un triangle équilatéral.

LaSeF α est ainsi très comparable à la bastnaésite $LFCO_3$, tandis que Ce_2SeF_4 possède des groupements qui rappellent ceux de la tysonite LaF_3.

Finalement, tous les fluoroséléniures que nous avons étudiés présentent des structures en feuillets, caractérisées par l'alternance de couches $(LF)_n$ et de couches de sélénium.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) C. Dagron et F. Thevet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1867.
(2) Nguyen Huy Dung et P. Laruelle, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le diagramme de phases du système or-plomb.* Note (*) de M. **Bernard Legendre**, Mlle **Sylvie Jaulmes** et M. **Charles Souleau**, présentée par M. Georges Chaudron.

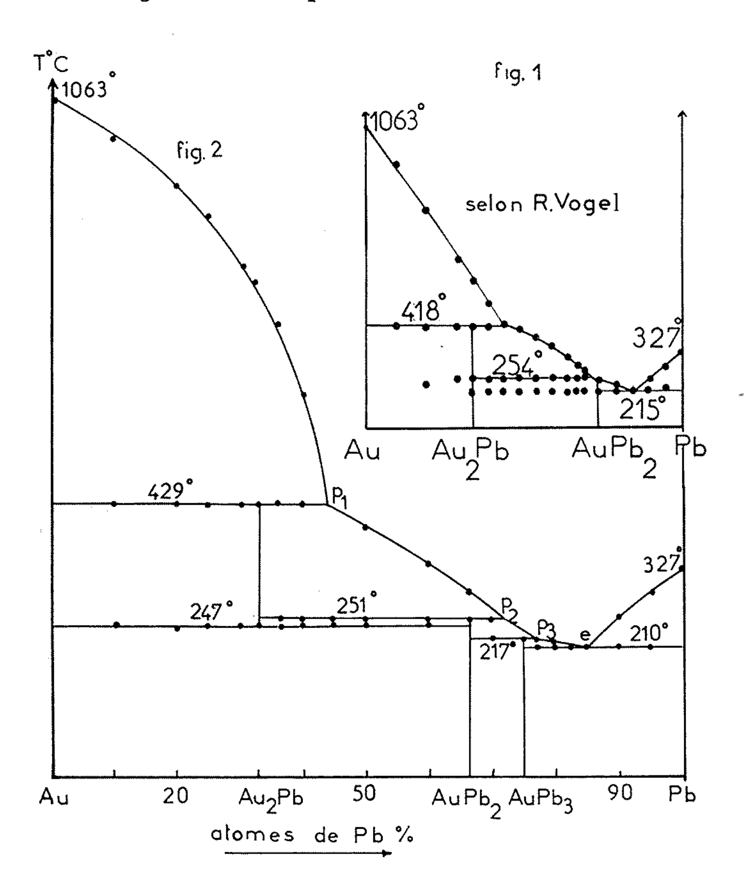
L'analyse thermique différentielle, l'analyse radiocristallographique, la métallographie et des mesures de microdureté permettent de proposer un nouveau diagramme de phases pour décrire le système binaire Au-Pb. Ce diagramme tient compte de l'existence du composé à décomposition péritectique $AuPb_3$ dont la maille élémentaire et le groupe spatial ont été déterminés par l'étude d'un monocristal (maille quadratique, $I\,4_1$ ou $I\,4_122$). On définit, d'autre part, le domaine de stabilité en température du composé Au_2Pb.

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire or-plomb proposé jusqu'à maintenant [(1), (2), (3)], ne tient pas compte de l'existence du composé défini $AuPb_3$ signalé cependant par Fujuki (4) qui l'identifie par son diagramme de poudre obtenu par diffraction électronique. D'autre part, le domaine d'existence du composé Au_2Pb instable à basse température reste mal défini, l'interprétation des lignes d'invariance du diagramme dans cette région n'étant pas satisfaisante. Nous avons reconsidéré l'ensemble du binaire Au-Pb dont nous avons systématiquement étudié vingt alliages par A. T. D., analyse radiocristallographique, examen métallographique et mesures de microdureté.

Les alliages sont préparés à partir de mélanges d'or et de plomb de degrés de pureté 99,99 % qui sont pesés à 10^{-4} g près, placés en ampoules de silice scellées sous un vide de 10^{-3} mm de mercure, puis chauffés progressivement jusqu'à la fusion de l'or (1 063°C). Les alliages sont ensuite refroidis lentement jusqu'à la température ambiante. Les figures 1 et 2 permettent de comparer le diagramme que nous proposons avec l'ancien diagramme essentiellement donné par R. Vogel (1). A part quelques différences entre des températures de lignes d'invariance imputables aux appareillages et aux méthodes utilisés [analyse thermique simple (1), analyse thermique différentielle], nous montrons qu'il faut tenir compte de l'existence du composé $AuPb_3$ à fusion incongruente et de l'instabilité du composé Au_2Pb au-dessous de 247°C.

Décomposition de Au_2Pb au-dessous de 247°C. — Les thermogrammes des alliages situés entre Au_2Pb et $AuPb_2$ permettent de distinguer deux lignes d'invariance à 251°C (décomposition péritectique de $AuPb_2$) et à 247°C ($2\,Au_2Pb \rightleftharpoons 2\,Au + AuPb_2$). Cette dernière réaction se produit de manière plus ou moins complète selon les vitesses de variation de température utilisées. Pour des vitesses de l'ordre de 5°C.mn^{-1}, bien que les accidents thermiques à 247°C s'observent à la descente en température, l'examen métallographique des alliages refroidis montre

l'existence de trois phases : Au_2Pb, Au et $AuPb_3$; dans ces conditions Au_2Pb existe dans un état d'équilibre métastable. Par contre, l'examen métallographique d'un alliage refroidi lentement (0,1°C.mn^{-1}) met en évidence deux phases seulement : Au et $AuPb_2$, identifiables par mesure de microdureté. Enfin la figure 2 montre que nous observons la réaction de décompo-



sition de Au_2Pb jusqu'au voisinage de l'or, ce qui lève les ambiguïtés existant dans cette région de l'ancien diagramme (*fig.*).

LE COMPOSÉ $AuPb_3$. — Les thermogrammes des alliages situés de part et d'autre de la composition $AuPb_3$, permettent de placer dans ce diagramme les lignes horizontales correspondant à la décomposition péritectique de ce composé (217°C) et à la réaction eutectique $AuPb_3$-Pb (210°C). Le composé $AuPb_3$ doit être préparé par recuit prolongé au-dessous de la température de sa décomposition péritectique, ce qui explique qu'il

soit passé longtemps inaperçu. Nous l'avons obtenu sous forme de monocristaux par recuit de 120 h à la température de (190 ± 5)°C. L'étude radiocristallographique à l'aide d'une chambre de Weissenberg permet de déterminer la maille et le groupe spatial.

La maille est quadratique de paramètres :

$$a = 11,98 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 5,89 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Les valeurs de ces paramètres ont été affinées par la méthode des moindres carrés à partir des neuf réflexions d'indices 741, 811, 613, 224, 831, 414, 901, 504, 434. La masse spécifique mesurée expérimentalement correspond à huit masses formulaires par maille ($\mu = 12,9 \text{ g.cm}^{-3}$).

Les conditions systématiques de réflexion déterminées sur les clichés de Weissenberg sont les suivantes :

$$hkl : \quad h + k + l = 2n,$$
$$00l : \quad l = 4n,$$

ce qui permet d'attribuer au composé $AuPb_3$ l'un des deux groupes spatiaux :

$$I\,4_1 \quad \text{ou} \quad I\,4_122.$$

Des examens métallographiques et des déterminations de microdureté prouvent d'autre part l'existence de $AuPb_3$. En particulier les alliages de compositions situées entre $AuPb_2$ et $AuPb_3$ recuits dans les mêmes conditions que $AuPb_3$, montrent bien à l'examen métallographique deux phases dont aucune n'a une microdureté comparable à celle du plomb ($AuPb_2$: 310 Hv en kg/mm^2, $AuPb_3$: 160 Hv en kg/mm^2).

Le diagramme du système or-plomb que nous proposons tient compte de l'existence du composé $AuPb_3$ indiscutablement prouvée par son étude radiocristallographique sur monocristal et confirmée par les résultats de l'A. T. D. et de la métallographie. En outre, nous précisons les limites du domaine de stabilité de Au_2Pb.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) R. Vogel, *A. anorg. allgem. Chem.*, 45, 1905, p. 11-33.

(2) R. P. Eliott, *Constitution of binary alloys* (1st supp.), Mc Grawhill, New York, 1965, p. 98.

(3) Hensen, *Constitution of binary alloys* (2nd supp.), Mc Grawhill, New York, 1958, p. 222.

(4) Y. Fujiki, R. Suganuma et T. Yoshida, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 969-970.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S,
et
Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le développement des applications pratiques du gallium.* Note (*) de M. **Pierre de la Bretèque**, présentée par M. Georges Chaudron.

De quelques kilogrammes à quelques dizaines de kilogrammes par an entre 1955 et 1960 la demande mondiale de gallium (pays de l'Est non compris) a légèrement progressé au début des années 1960, mais de façon très irrégulière, avec des périodes de stagnation ou même de régression.

Depuis 1968 on a vu soudain les demandes augmenter fortement; elles ont dépassé 1 t en 1969 et plus du double en 1970. Cette année la demande sera de l'ordre de 5 t et augmentera au moins de 50 % en 1972, avec des perspectives de croissance aussi élevées pour les années à venir.

Les applications du gallium ayant entraîné ces fortes demandes se situent presque toutes dans l'industrie électronique. L'arséniure et le phosphure de gallium et divers autres composés voisins y prennent une place importante comme semi-conducteurs, notamment sous la forme de diodes luminescentes pour l'affichage lumineux à l'état solide; ces diodes prendront avantageusement place à côté des tubes sous vide, exclusivement utilisés jusqu'ici à cet effet; notons encore, dans le même ordre d'idées, l'importance prise par l'arséniure de gallium comme laser semi-conducteur.

Il faut noter également l'emploi assez important de composés fluorescents du gallium (gallates de zinc, de magnésium, de calcium ou d'europium et d'yttrium) que l'on utilise aujourd'hui dans la construction des tubes cathodiques de télévision en couleur, ainsi que quelques autres emplois en voie de net développement : composés magnétiques ou piézoélectriques du type des ferrites ou grenats, soudures à bas point de fusion (notamment alliages avec l'indium pour les contacts sur les semi-conducteurs), etc.

Outre ces applications commerciales, le gallium et ses composés sont toujours, de plus, un sujet de grand intérêt pour les chercheurs; tel est le cas notamment des propriétés physiques si particulières de ce métal, sur lesquelles se penchent depuis des années plusieurs groupes de chercheurs des universités françaises.

Il nous semble, enfin, agréable de signaler que c'est la France, pays où fut découvert le gallium voici près d'un siècle grâce à Lecoq de Boisbaudran, qui en est, de très loin, le plus important producteur actuel.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

Campagne Blanchard,
avenue des Aygalades,
13-*Marseille*, 15e, *Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les orthophosphates acides de fer trivalent.*
Note (*) de MM. **Pierre Rémy** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude des phosphates acides : $FeH_3(PO_4)_2.H_2O$, $Fe_3H_9(PO_4)_6.7,5\,H_2O$, $Fe_3H_{15}(PO_4)_8.5\,H_2O$ préparés antérieurement. Évolution thermique de ces composés conduisant à des mélanges de diphosphate $Fe_4(P_2O_7)_3$ et de polyphosphate $Fe(PO_3)_3$ variété « C »; formation intermédiaire de phase amorphe.

Nous considérons parmi les phosphates acides de fer trivalent, isolés pour la plupart lors de l'étude du système P_2O_5-Fe_2O_3-H_2O à différentes températures [(1) à (4)], les composés :

$$(\alpha)\quad FeH_3(PO_4)_2.H_2O, \qquad R = \frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} = 2;$$

$$(\beta)\quad FeH_3(PO_4)_2.2,5\,H_2O \quad \text{soit} \quad Fe_3H_9(PO_4)_6.7,5\,H_2O, \qquad R = 2;$$

$$(\gamma)\quad Fe_3H_{15}(PO_4)_8.5\,H_2O, \qquad R = \frac{8}{3}$$

que nous désignons respectivement par les lettres α, β, γ.

Les phosphates β et γ sont considérés par certains auteurs (6) comme des sels d'oxonium dont la formule doit, par suite, s'écrire :

$$(H_3O)\,Fe_3H_8(PO_4)_6.\ 6,5\,H_2O,$$
$$(H_3O)\,Fe_3H_{14}(PO_4)_8.4\,H_2O.$$

Cette manière de voir est basée sur l'isomorphisme des composés β et γ respectivement avec les sels de formules générales :

$$(H_3O, K, NH_4)\,(Fe, Al)_3H_8(PO_4)_6.6,5\,H_2O,$$
$$(H_3O, Na, K, NH_4)\,(Fe, Al)_3H_{14}(PO_4)_8.4\,H_2O.$$

Au cours de nos recherches antérieures avec F. d'Yvoire (5), les phosphates α, β, γ ont été préparés avec un mode opératoire différent que nous avons reproduit et précisé : dépôt de cristaux roses lors de la concentration à des températures θ telles que $70^{\circ}C < \theta < 100^{\circ}C$ de mélanges de solutions de H_3PO_4 et de $FeCl_3$ [ou $Fe(NO_3)_3$ pour α] dont la composition initiale est représentée par le rapport R qui doit être compris entre certaines valeurs. Nous obtenons ainsi :

— à $\theta \neq 100^{\circ}C$ et pour $2 \leq R \leq 4$ le phosphate α isomorphe de $AlH_3PO_4.H_2O$ (5); il se présente sous forme de plaquettes rectangulaires ou hexagonales (à extinction droite et allongement positif) de dimensions comprises entre 50 et 300 μ; stables à l'ambiante, même sous vide;

— à $\theta \# 70^{\circ}C$ et pour $4 \leq R \leq 7$ le phosphate γ également en plaquettes hexagonales hygroscopiques; elles ont été aussi observées, transitoirement, par d'Yvoire en maintenant le phosphate monoferrique $Fe(H_2PO_4)_3$ à l'air ambiant, une hydrolyse plus avancée conduisant au phosphate β;

— à $\theta \# 100^{\circ}C$ et pour $2 \leq R \leq 4$ le phosphate β sous forme de prismes hexagonaux uniaxes, positifs, qui perdent de l'eau dès $\theta = 20^{\circ}C$.

Les trois phosphates α, β et γ sont caractérisés par leurs diagrammes X à partir desquels les distances réticulaires ont été déterminées [8]; de plus, pour γ nous avons calculé :

— les paramètres de la maille hexagonale :

$$a = 9,141 \pm 0,005, \qquad c = 16,835 \pm 0,012, \qquad \frac{c}{a} = 1,842 \pm 0,002;$$

— la densité : $d = 2,402$; les mesures effectuées donnent 2,31 [6] et 2,36 [7]; le nombre de groupements formulaires par maille est égal à 2.

L'évolution thermique a été étudiée par ATG (150°C/h, prise d'essai $\# 300$ mg).

$FeH_3(PO_4)_2.H_2O$ —(150 – 190°C)→ $FeH_3(PO_4)_2$ —(190-650°C)→ phase amorphe —(800°C)→ { $Fe_4(P_2O_7)_3$; $Fe(PO_3)_3$ "C" }

$Fe_3H_9(PO_4)_6.7,5H_2O$ —(20 – 160°C)→ { $FeH_3(PO_4)_2$; $Fe(H_2PO_4)_3$ "A" ; $FePO_4$? } —(160-700°C)→ phase amorphe —(800°C)→ { $Fe_4(P_2O_7)_3$; $Fe(PO_3)_3$ "C" }

$Fe_3H_{15}(PO_4)_8.5H_2O$ —(80-130°C)→ $Fe_3H_{15}(PO_4)_8$ —(130-230°C)→ { $FeH_3(PO_4)_2$; phase amorphe } —(230-650°C)→ phase amorphe —(800°C)→ { $Fe_4(P_2O_7)_3$; $Fe(PO_3)_3$ "C" }

— $FeH_3(PO_4)_2.H_2O$, α; on observe d'abord entre 150 et 190°C le passage du monohydrate au sel anhydre $FeH_3(PO_4)_2$ non encore isolé; il est caractérisé par son diagramme X et les distances réticulaires ont été calculées; il se décompose de 190 à 650°C en deux étapes mal séparées (changement de pente peu net vers 300°C sur les courbes). Les diagrammes X des produits trempés dans cet intervalle de température indiquent la disparition progressive des raies de $FeH_3(PO_4)_2$ $(R = 2)$ et la formation d'une phase amorphe qui subsiste seule à 650°C et qui cristallise si l'on poursuit le chauffage; à 800°C on obtient un mélange de diphosphate $Fe_4(P_2O_7)_3$, $R = 1,5$ et de polyphosphate en chaîne $Fe(PO_3)_3$ (variété C), $R = 3$, connus.

— $FeH_3(PO_4)_2.2,5H_2O$, β; l'eau de cet hydrate est éliminée de l'ambiante à 160°C; on est alors en présence d'un mélange contenant $FeH_3(PO_4)_2$, $R = 2$ et $Fe(H_2PO_4)_3$ (variété A), $R = 3$ mais quelques raies (dont une seule est assez intense et fine) du diagramme X n'ont pu

être identifiées; elles doivent correspondre à un composé pour lequel $R < 2$ peut être une variété inconnue de $FePO_4$. Une reprise du mélange par l'eau laisse un résidu dont le diagramme X ne contient que les raies de $FeH_3(PO_4)_2$ assez bien cristallisé.

De 160 à 700°C la décomposition des constituants du mélange se poursuit régulièrement; leurs raies caractéristiques disparaissent progressivement sur les diagrammes X des produits trempés. Chacun des deux constituants identifiés donnant par pyrolyse une phase amorphe, il est normal de recueillir à 700°C une phase amorphe, laquelle cristallise en élevant la température; à 800°C comme pour α, apparaît un mélange de $Fe_4(P_2O_7)_3$ et de $Fe(PO_3)_3$ (variété C).

Il est intéressant de comparer :

1° le comportement à basse température de α et β. La déshydratation commence :

pour α à 150°C avec simplement passage au sel anhydre;

pour β dès le début du chauffage provoquant une hydrolyse partielle avec formation en particulier de $Fe(H_2PO_4)_3$;

2° la pyrolyse des deux sels isomorphes

$$FeH_3(PO_4)_2.H_2O \quad \text{et} \quad AlH_3(PO_4)_2.H_2O;$$

pour ce dernier, d'Yvoire observe d'abord la formation de $AlPO_4$ (quartz ou cristobalite) et $Al(H_2PO_4)_3$ (variété B ou C) les variétés cristallines obtenues dépendant des conditions opératoires; si l'on poursuit le chauffage, $Al(H_2PO_4)_3$ se décompose. Finalement, à 800°C on a les mélanges suivants :

$AlPO_4$, $R = 1$ et $Al(PO_3)_3$, $R = 3$ (variété B) à partir de $AlH_3(PO_4)_2.H_2O$, $R = 2$,

$Fe_4(P_2O_7)_3$, $R = 3/2$ et $Fe(PO_3)_3$, $R = 3$ (variété C) à partir de $FeH_3(PO_4)_2.H_2O$.

Nous avons donc un nouvel exemple d'évolution thermique différente pour deux phosphates de fer et d'aluminium isomorphes.

— $Fe_3H_{15}(PO_4)_8.5H_2O$, γ perd 5 H_2O entre 80 et 110°C. Le sel anhydre $Fe_3H_{15}(PO_4)_8$ correspondant au palier 110-130°C des courbes d'ATG a un diagramme X peu différent de celui de l'hydrate initial; il se décompose ensuite jusqu'à 650°C en donnant une phase amorphe acide accompagnée transitoirement du composé $FeH_3(PO_4)_2$ dont les raies, légèrement floues, apparaissent avec le maximum d'intensité sur le diagramme X des produits trempés à 230°C, température à laquelle les courbes présentent un changement de pente. A partir de 230°, la pyrolyse se déroule d'une manière analogue à celle décrite pour $FeH_3(PO_4)_2$.

Ainsi l'évolution thermique de phosphates acides de fer trivalent correspondant à des degrés d'hydratation et à des rapports $R = P_2O_5/Fe_2O_3$

différents ($2 \leqq R \leqq 3$), aboutit à des mélanges de polyphosphate $Fe(PO_3)_3$ (C) et de diphosphate $Fe_4(P_2O_7)_3$ par l'intermédiaire d'un composé nouveau $FeH_3(PO_4)_2$ et d'une phase amorphe de composition complexe dont la formation au cours de la pyrolyse des phosphates minéraux apparaît ainsi très générale.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) S. R. Carter et N. H. Hartshorne, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2223-2233.

(2) R. F. Jameson et J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* (London), 1954, p. 28-34.

(3) A. Bailer, *Thèse*, Stuttgart, 1930, d'après J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Longmans, 14, 1935, p. 403.

(4) E. B. Brutskus, *Trudy Nauchnogo Instituta po udobreniyam i Insecto fungicidam im Ya. V. Samoïlova* (U. R. S. S.), 137, 1937, p. 110-126; *Chem. Abst.*, 32, 1938, p. 2296_5.

(5) F. d'Yvoire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2277-2290 et 1962, p. 1124-1143.

(6) N. V. Shiskin, E. A. Krogius et V. G. Finikov, *Zh. neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 2075-2081.

(7) Tennessee Valley authority, Bulletin nº 6, mai 1967.

(8) Elles seront données dans un autre Mémoire.

Laboratoire de Chimie de l'École des Mines,
associé au C. N. R. S.,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris*, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation des chlorures métalliques* in statu nascendi *comme catalyseurs de sulfuration. Hexaméthyltriphényltétrasulfures.* Note (*) de Mmes **Agica Šakic**, **Dušanka Rakin**, MM. **Miroslav Orlov** et **Zlatko Binenfeld**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de trois composés de formule brute $C_{24}H_{26}S_4$. Ce sont trois hexaméthyltriphényltétrasulfures de $É_{4.10^{-4}}$ 176 et 180°C et F 245-247°C. Leur structure a été établie par l'analyse élémentaire, la masse moléculaire et le spectre infrarouge.

Poursuivant nos recherches sur les réactions entre les hydrocarbures aromatiques substitués, d'une part et le chlorure S_2Cl_2 d'autre part, en présence des chlorures métalliques *in statu nascendi* comme catalyseurs [(1) à (4)], nous avons utilisé comme réactifs les *o*-, *m*- et *p*-xylène et comme catalyseur l'aluminium.

Jusqu'à présent il y a relativement peu de travaux concernant la synthèse de sulfures de xylène. Les tétraméthyl-2.2'-4.4' et 2.2'-6.6'-diphényldisulfures sont obtenus par oxydation des thiols correspondants [(5), (6), (7)] avec de l'iode et du brome dans l'éthanol ou avec de l'oxygène en présence des sels cuivreux. Ils peuvent être synthétisés à partir du carbonate du thiol correspondant en présence de NaOH et Br_2 (8).

Le tétraméthyl-2.2'-5.5' diphényldisulfure est obtenu en faisant réagir l'acide mandélique sur le thiol correspondant (9).

Des auteurs russes (10) ont démontré qu'un mélange de *m*-xylène, de soufre et de $AlCl_3$ chauffé à 80-90° donne des polysulfures de la forme suivante :

$$\left[CH_3-\varphi(-CH_3)(-Sx) \right]_n$$

avec 8 % de soufre ou plus. Ils n'ont pas réussi à appliquer cette réaction aux *o*- et *p*-xylène.

En présence de $AlCl_3$ le chlorure S_2Cl_2 et les xylènes donnent les thianthrènes correspondants [(11), (12)]. La même réaction en présence de SO_2Cl_2 fournit un mélange des thianthrènes et des diphénylsulfures chlorés (13).

Selon un brevet récent, en faisant réagir le chlorure S_2Cl_2 sur le xylène en présence de Zn, ZnO ou $ZnCl_2$ à 60° on obtient une huile colorée rouge jaunâtre qui contient, après la neutralisation du produit brut avec CaO, 24,5-25,5 % de soufre (14). Des polymères mal définis ont été décrits dans deux brevets américains (15).

Le p-xylène et le soufre chauffés à 325° sous pression de 35 bars donnent, après un lavage avec NaOH, une masse rouge brune claire F 165-175° (M.m > 1 600) qui contient 1 atome de soufre sur 5-6 noyaux de p-xylène. De plus fortes pressions augmentent la quantité de soufre dans ces copolymères [16].

MODE D'OBTENTION DES HEXAMÉTHYLTRIPHÉNYLTÉTRASULFURES. — Dans un appareil dont le réfrigérant à reflux est muni d'un agitateur on chauffe lentement un mélange de xylène et de l'aluminium spécialement traité [17]. Pendant l'agitation on ajoute en 30 mn le chlorure S_2Cl_2. Après addition de S_2Cl_2 on continue le chauffage à différentes températures pour des temps variant de 12 à 20 h selon le produit. HCl formé pendant la réaction est éliminé sous faible vide (tableau).

TABLEAU

Xylène (ml)	S_2Cl_2 (ml)	Al (g)	t (°C)	Durée de la réaction (h)	Produit brut (g)	Rdt (%)
o-(72,36)	48,24	0,6	60; 100	10; 5; 5	86,4	59
m-(241,2)	160,8	2,7	60; 90; 130	6; 3; 3	340,0	69
p-(72,36)	48,24	0,6	60	17,5	84,0	57

A. COMPOSÉ $C_{24}H_{26}S_4$ DÉRIVÉ DE L'o-XYLÈNE. — Il reste dans le ballon une huile brune foncée, très dense. Elle est lavée avec H_2O, NaOH (10 %), Na_2S (5 %), $NaHCO_3$ (10 %) et H_2O. Elle est séchée sous vide et distillée. On obtient une huile visqueuse jaune clair, $É_{4.10^{-4}}$ 176°C.

Analyse : Formule brute $C_{24}H_{26}S_4$ (M.m 442), calculé %, C 65,2; H 5,9; S 29,0; trouvé %, C 64,9; H 5,3; S 29,5 (M.m 490).

B. COMPOSÉ $C_{24}H_{26}S_4$ DÉRIVÉ DU m-XYLÈNE. — Par le même procédé on obtient une huile visqueuse jaune clair, $É_{4.10^{-4}}$ 180°C.

Analyse : Formule brute $C_{24}H_{26}S_4$ (M.m 442), calculé %, C 65,2; H 5,9; S 29,0; trouvé %, C 64,7; H 5,6; S 29,1 (M.m 402).

C. COMPOSÉ $C_{24}H_{26}S_4$ DÉRIVÉ DU p-XYLÈNE. — Il reste au fond du ballon une poudre jaune. Par le même procédé et lavage final avec $CHCl_3$ on obtient une poudre jaune clair qui séchée à 110° pendant 4 h donne F 245-247°C.

Analyse : Formule brute $C_{24}H_{26}S_4$ (M.m 442), calculé %, C 65,2; H 5,9; S 29,0; trouvé %, C 64,1; H 5,2; S 29,6 (M.m 426).

Les spectres infrarouges des composés A, B, C présentent les bandes caractéristiques suivantes :

Composé A. — Les bandes caractéristiques à 820, 880, 1 750 et 1 890 cm^{-1} suggèrent une substitution en position 1, 2, 4. Comme les bandes carac-

téristiques ne démontrent qu'un ou deux groupements CH libres et qu'il s'agit d'un composé avec vraisemblablement trois noyaux benzéniques, il s'agit aussi d'une substitution 1, 2, 4 et 5. Le spectre infrarouge de ce composé présente des bandes caractéristiques presque identiques à celles du 1, 2, 4 triméthylbenzène [18] :

— φ —CH_3
—S_2— —CH_3

Composé B. — Les bandes caractéristiques à 820, 860 et 870 cm^{-1} suggèrent une substitution en position 1, 2 et 4. Dans la région de 1 650 à 2 000 cm^{-1}, on trouve aussi des bandes qui caractérisent la substitution 1, 2 et 4 [19]. Pour les mêmes raisons que pour le composé B nous supposons aussi une substitution 1, 2, 4 et 5, ayant surtout en vue le spectre présenté par les auteurs russes [9] qui ressemble beaucoup à celui du composé B :

— φ —CH_3
CH_3— —S_2—

Composé C. — Le spectre de cette substance présente des bandes caractéristiques à 880 et 890 cm^{-1} qui indiquent aussi une substitution 1, 2 et 4 et vraisemblablement une substitution 1, 2, 4 et 5.

— φ —CH_3
CH_3— —S_2—

La chromatographie en couche mince a été effectuée sur gel de silice d'après Stahl en utilisant le *n*-hexane-benzène (5 : 1). Elle indique que l'on ne peut pas exclure que, surtout dans le cas de *p*-xylène, il s'agit d'un mélange d'isomères de même poids moléculaire. La possibilité d'isomérisme peut être due à la liaison disulfure, mais on ne peut pas exclure l'isomérisation des xylènes pendant la réaction. Jusqu'à présent l'isolement de ces produits n'a pas pu être effectué. L'hydrogénation de ces produits pour obtenir les thiols correspondants est en cours, ce qui permettra d'établir les structures de ces composés.

La synthèse des polysulfures dérivés des xylènes ne peut pas être effectuée sans catalyseurs alors que cela est possible pour les composés benzéniques tri- et polysubstitués. C'est aussi la preuve que le groupement CH_3 *per se* ne présente pas un empêchement stérique dans ce type de composés contrairement aux groupements plus volumineux d'opropyle ou phényle [[20], [21]].

Nous n'avons pas pu expliquer le fait que dans ces réactions, et d'après le spectre infrarouge, il y a toujours un ou deux groupements CH libres dans les substances isolées et dans les produits bruts, puisque d'autres positions ont une réactivité égale à celle où se trouve la liaison disulfure.

(*) Séance du 5 juillet 1971.
(1) Z. BINENFELD, A. ŠAKIC et D. RAKIN, *Kem. ind.*, Beograd (sous presse).
(2) M. PERGAL, Z. BINENFELD et A. F. DAMANSKI, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 775.
(3) A. ŠAKIC, A. F. DAMANSKI et Z. BINENFELD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1779.
(4) A. ŠAKIC, D. RAKIN et Z. BINENFELD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1589.
(5) E. E. CAMPAIGNE et S. W. OSBORN. *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 561.
(6) Fr. n° 1.337.285.
(7) J. P. MORIZUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 4338.
(8) H. R. AL-KAZIMI, D. S. TARBELL et DEREK PLANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2479.
(9) B. ARVENTIEV, T. NICOLAESCU et AL. I. CUZA, *Iasi*, Sect. I, Chim., 11 *c*, 1965, p. 73.
(10) I. I. YUKEL'SON, V. S. GLUKHOVSKOI et L. V. FEDOTOVA, *Visokomol. Soedin.*, série B, 10, 1968, p. 116.
(11) A. F. DAMANSKI et K. D. KOSTIC, *Bull. Soc. chim.* (Belgrade), 12, 1947, p. 243.
(12) A. F. DAMANSKI et K. D. KOSTIC, *Bull. Soc. chim.* (Belgrade), 13, 1948, p. 209.
(13) Ger. n° 1.123.663.
(14) Ger. (Est) n° 52.760 et Ger. (Est) n° 35.383.
(15) U. S. n°s 2.402.685 et 2.402.686.
(16) Brit. n° 971.774.
(17) Brit. n° 10.656.447.
(18) Sadtler Res. Lab. I. M. C., spectre n° 1038.
(19) C. W. YOUNG, R. B. DU WALL et V. WRIGHT, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 709.
(20) Z. S. ARIYAN et L. A. WILES, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4510.
(21) D. E. PEARSON, C. CAINE et L. FIELD, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1083.

Institut de Chimie,
Technologie et Métallurgie,
Belgrade,
Yougoslavie
et *Kemijski Kombinat,*
Chromos-Katran-Kutrilin,
Zagreb,
Yougoslavie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés de formule générale* $LCrSe_3$ ($L = La, Ce, Pr, Nd$). *Propriétés magnétiques.* Note (*) de M. **Ouri Gorochov**, M[lle] **Élisabeth Barthélemy** et M. **Nguyen Huy Dung**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mesuré les susceptibilités des quatre composés de formule générale $LCrSe_3$ entre 7 et 800 K. Nous observons des températures de Néel comprises entre 160 K ($LaCrSe_3$) et 190 K ($NdCrSe_3$). A plus basse température, un faible ferromagnétisme apparait. La connaissance de la structure cristalline de ces phases permet de proposer une interprétation des résultats expérimentaux.

Nous avons précédemment décrit une nouvelle famille de dérivés séléniés du chrome et des terres rares, de formule générale $LCrSe_3$, cristallisant dans le réseau orthorhombique de groupe spatial *P nam* ([1]). Plus récemment ([2]), nous avons donné une description de la structure cristalline d'un monocristal de formule $CeCrSe_3$, obtenu dans l'iodure de cérium (méthode des fondants).

Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés magnétiques de ces quatre composés et d'interpréter les résultats obtenus en utilisant le modèle structural que nous avions décrit.

Préparation. — Les composés ont été préparés à partir des mélanges équimoléculaires de séléniures de terres rares et de séléniures de chrome. Deux séries de préparations ont été différenciées; dans le premier cas (série A), le séléniure de terre rare utilisé était préparé par action de l'hydrogène sélénié sur l'oxyde; dans le deuxième cas (série B), le séléniure de terre rare était obtenu à partir d'une réaction entre les deux éléments en tube scellé sous vide. Les modalités qui ont permis la préparation de ces phases ont été identiques à celles décrites précédemment ([2]). Des monocristaux de 2 à 4 mm de longueur ont été préparés dans l'iodure de terre rare et nous ont permis de confirmer les propriétés magnétiques obtenues sur poudre et de mesurer les propriétés électriques de ces phases ([3]).

Propriétés magnétiques. — Dans tous les cas, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique entre 77 et 800 K. Par ailleurs, les monocristaux triés ont été mesurés jusqu'à 10 K. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une balance de translation.

Nous avons représenté, sur les figures, l'inverse de la susceptibilité corrigée du diamagnétisme sous-jacent en fonction de la température.

Dans le cas du composé du lanthane (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) nous observons une constante de Curie qui coïncide avec celle calculée pour Cr^{3+}, en accord avec le caractère diamagnétique de La^{3+}. Aux trois autres composés correspondent à haute température des constantes de Curie proches des

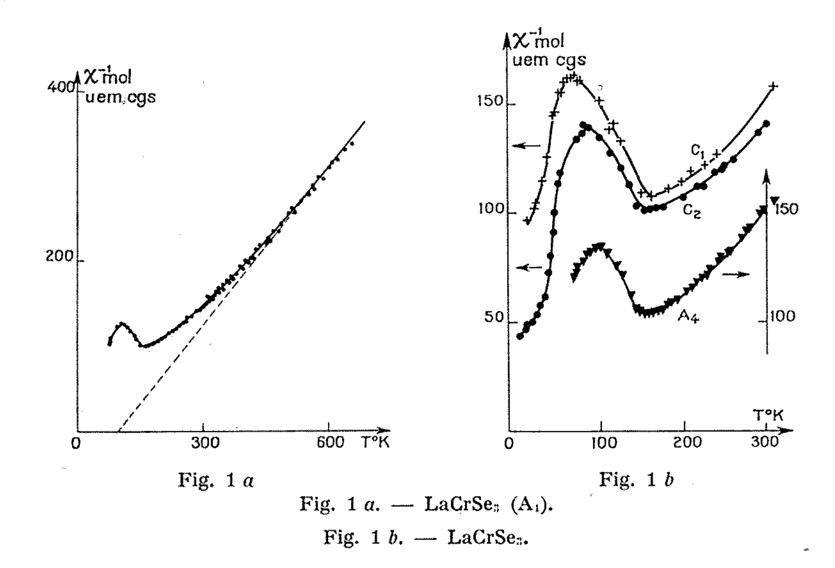


Fig. 1 *a*. — $LaCrSe_3$ (A_1).

Fig. 1 *b*. — $LaCrSe_3$.

valeurs calculées pour les sommes $Cr^{3+} + Ln^{3+}$ (tableau). Au voisinage de 160 K, $LaCrSe_3$ présente une transition paramagnétique ⇌ antiferromagnétique parfaitement réversible. Nous interprétons les courbes obtenues avec les trois composés $LCrSe_3$ (L = Ce, Pr, Nd) (*fig.* 2, 3 et 4) comme résultant de la superposition d'un ordre antiferromagnétique de Cr^{3+} et d'un paramagnétisme variable de la terre rare. Nous retrouvons ici le phénomène déjà observé dans les chromites de terre rare de structure

TABLEAU

Préparation		θ_p (K)	T_N (K)	T_f (K)	C_{exp} (Mol.)	$C_{Ln^{3+}}$	$C_{Cr^{3+}} = C_{Mol} - C_{Ln^{3+}}$
$LaCrSe_3$.	A 1......	+99	160	110	1,63	0	1,63
	A_2, A_3, B_1, B_2, C_3.	–	≠160	<77	–	–	–
	A 4......	–	160	107	–	–	–
	Cristal 1......	–	167	77	–	–	–
	» 2......	–	165	90	–	–	–
$CeCrSe_3$.	A 1......	+50	171	130	2,30	0,82	1,48
	B 1......	–	175	135	–	–	–
$PrCrSe_3$.	A 1...... / Cristal 1......	+10	(170)	(160-165)	3,26	1,64	1,62
$NdCrSe_3$.	A 1......	—25	(183)	(160)	3,41	1,69	1,72

θ_p : température de Curie paramagnétique; T_N : température de Néel; T_f : température correspondant à la transition antiferro ⇌ ferro; C_{exp} : constante de Curie expérimentale; $C_{Ln^{3+}}$: constante de Curie calculée pour Ln^{3+} (valeurs de Hund); $C_{Cr^{3+}}$: constante de Curie déduite pour Cr^{3+}.

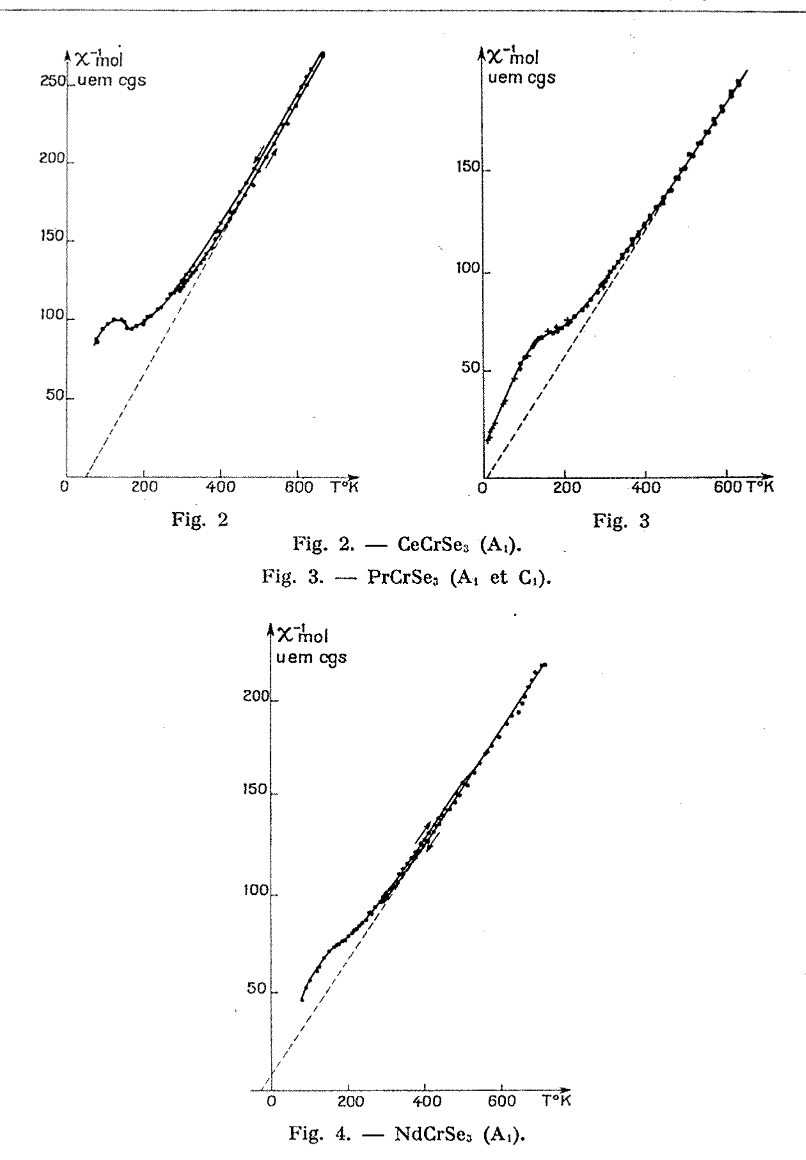


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. — $CeCrSe_3$ (A_1).

Fig. 3. — $PrCrSe_3$ (A_1 et C_1).

Fig. 4. — $NdCrSe_3$ (A_1).

perowskite [4]. Dans l'hypothèse d'un paramagnétisme libre de l'ion Ln^{3+}, il est possible de calculer la seule contribution de Cr^{3+}. A des températures comprises entre 60 et 110 K (suivant les échantillons) une très faible contribution ferromagnétique apparaît. Le fait que cette transition apparaissse à des températures variables pour un même composé (il nous est impossible

actuellement de définir une corrélation entre les conditions de préparation et la température de transition antiferromagnétique ⇌ ferromagnétique), amène à penser qu'il s'agit d'un ferromagnétisme faible lié à une très faible non stœchiométrie de ces phases.

INTERPRÉTATION STRUCTURALE. — Dans la structure décrite ([2]), l'atome de chrome se trouve au centre d'un octaèdre déformé à base rectangle (coordinence 6). Les distances Cr-Se sont comprises entre 2,50 et 2,59 Å (analogues à celles observées dans Cr_2Se_3). Les octaèdres $CrSe_6$ ont, par paire, une arête commune et les paires ainsi formées sont séparées par les polyèdres de $LnSe_9$ (Ln coordinence 9). Ainsi deux atomes de chrome se trouvent sur les sommets opposés d'un parallélogramme de 2,50 et 2,55 Å de côté alors que le sélénium se trouve sur les deux autres sommets. L'angle de l'interaction indirecte d'échange est de 88°,25 et la distance Cr-Cr est de 3,52 Å. Nous pouvons considérer qu'il y a ici deux types d'interactions : une interaction directe Cr-Cr antiferromagnétique et une interaction indirecte Cr-Se-Cr ferromagnétique (angle de 90°). La distance de 3,52 Å trouvée permet d'expliquer, d'une part le caractère semi-conducteur à très faible énergie d'activation de ces phases ([3]), en effet, elle est légèrement supérieure à la limite de 3,40 Å déterminée par J. Goodenough comme distance critique de recouvrement des orbitales; d'autre part l'antiferromagnétisme, car, par ailleurs, cette distance est relativement faible et correspond à une interaction forte.

(*) Séance du 5 juillet 1971

(1) NGUYEN HUY DUNG, J. ÉTIENNE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 120.

(2) NGUYEN HUY DUNG, J. ÉTIENNE et P. LARUELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) O. GOROCHOV, H. MC KINZIE et NGUYEN HUY DUNG (à paraître).

(4) R. ALEONARD, J. MARESCHAL, R. PAUTHENET, J.-P. REBOUILLAT et V. ZARUBICA, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 799.

(5) J. B. GOODENOUGH, *Colloque international du C. N. R. S.*, Orsay, 1965, p. 263-292.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe
associée au C. N. R. S.,
U. E. R. n° 40,
Université René Descartes,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode nouvelle de synthèse des 4 H-benzothiazines-1.3. Application à l'obtention du cycle fondamental.* Note (*) de Mme **Danièle Bourgoin-Legay** et M. **Roger Boudet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action d'un dérivé polyhalogéné sur le dérivé N, S-dibromomagnésien de la mercapto-2 benzylamine conduit aux 4 H-benzothiazines-1.3 ou à leurs dérivés saturés en 2.3. Elle apporte un moyen nouveau de synthèse de ces divers composés.

La préparation du cycle de base des 4 H-benzothiazines-1.3

CH_2 — N = CH — S (cycle benzénique)

échappe, pour des raisons pratiques, au mode général de synthèse préconisé lors de précédentes publications [1] pour toutes les thiazines alcoylées ou arylées en 2.

Elle a pu être menée à bien par un procédé nouveau appelé à rendre de grands services dans certains cas et qui consiste à transformer préalablement le chlorhydrate de la mercapto-2 benzylamine [2] en dérivé N, S-dibromomagnésien. On fait ensuite réagir sur ce dernier un composé polyhalogéné sur le même carbone. L'ensemble se développerait dans le cas d'un trihalogénure :

$C_6H_4(CH_2—NH_2, HCl)(SH)$ $\xrightarrow{RMgBr}$ $C_6H_4(CH_2—NH—MgBr)(S—MgBr)$

$\downarrow X_3CA$

$C_6H_4(CH_2—N=C(A)—S)$ $\longleftarrow$ $C_6H_4(CH_2—NH—CX(A)—S)$

Le dérivé organomagnésien est préparé au départ de 2,8 g de magnésium recouvert de 60 ml de THF que l'on additionne de 14,8 g (0,12 mole) de bromure de *n*-propyle dans 40 ml de THF. On introduit progressivement, dans la solution de magnésien, 7 g (0,04 mole) de chlorhydrate de la mercapto-2 benzylamine, achève la réaction par chauffage doux pendant 5 h. Le liquide jaune limpide obtenu est additionné à chaud de 0,04 mole du

trihalogénure choisi. Une réaction assez vive se déclenche que l'on termine par chauffage à reflux de 5 h. On verse alors le contenu du ballon réactionnel sur 300 g de glace pilée puis isole, au moyen d'éther, la thiazine de la phase aqueuse, d'un pH voisin de 9, dans laquelle elle se trouve en suspension. La séparation de la base de l'importante quantité de résines mélangées se fait au mieux par isolement préalable de son chlorhydrate. On extrait à cette fin celui-ci par agitation de la solution éthérée au moyen de HCl 1/3, retour au pH 6, ébullition prolongée de la solution aqueuse sur noir animal, évaporation à sec, reprise enfin du résidu salin par l'alcool absolu.

L'application du procédé au cas du bromoforme fournit après départ de l'alcool et un ultime lavage des cristaux au chloroforme, 2,7 g (Rdt 35 %) du *chlorhydrate de la* 4 H-*benzothiazine*-1.3, sous forme d'un solide blanc : F 199-200°.

Analyses. — C_8H_8NSCl : calculé %, C 51,75; H 4,34; N 7,54; S 17,27; Cl 19,10; trouvé %, C 51,76; H, 4,29; N 7,60; S 17,26; Cl 19,08.

La thiazine elle-même, libérée par la soude à basse température, est un liquide incolore, d'odeur agréable, cristallisant à 23°, $É_{0,5}$ 66°.

Analyses. — C_8H_7NS : calculé %, C 64,37; H 4,73; N 9,38; S 21,48; trouvé %, C 63,90; H 4,97; N 9,40; S 21,3.

Le caractère basique du produit obtenu est affirmé par la formation d'un picrate, F 248°, dont la précipitation en milieu alcoolique est instantanée.

Analyses. — $C_{14}H_{10}N_4O_7S$: calculé %, C 44,44; H 2,65; N 14,81; S 8,47; trouvé %, C 44,29; H, 2,85; N 14,97; S 8,22.

Les spectres de RMN des substances qui précèdent mettent en évidence non seulement les raies habituelles propres aux protons benzéniques et méthyléniques mais aussi un singulet à $8{,}3\text{-}8{,}4.10^{-6}$ que nous n'avions jamais observé dans nos précédents spectres et qui marque bien la présence en 2 d'un hydrogène porté par un carbone insaturé. La 4 H-benzothiazine-1.3 dont la structure se trouve ainsi confirmée réagit à froid, en milieu alcalin, sur le chlorure de benzoyle. On obtient rapidement un solide blanc, F 136°9, dont le spectre de RMN ne présente plus aucune raie dans la zone des $8\text{-}9.10^{-6}$. Très certainement s'agit-il de la *benzoyl*-2 4 H-*benzothiazine*-1.3 : sa formation facile témoigne d'une remarquable mobilité de l'hydrogène en 2 du cycle fondamental.

Analyses. — Calculé %, C 71,12; H 4,38; N 5,53; S 12,65; trouvé %, C 70,60; H 4,68; N 5,22; S 12,71.

L'utilisation de la méthode générale indiquée plus haut avec comme polyhalogénure le chlorure de benzylidène fournit la *phényl*-2 *dihydro*-2.3 *benzothiazine*-1.3, F 60° (Rdt 70 %). De son côté, le phényl-chloroforme conduit à la *phényl*-2 *benzothiazine*-1.3, F 42° (Rdt 60 %). Ces deux thiazines étaient déjà connues [(1), (2)]. Son emploi avec un halogénosilane comme le trichlorophénylsilane permet l'introduction du silicium comme élément

constitutif de l'hétérocycle qui devient ainsi celui des benzosilico-2 thiazines-1.3. Les produits obtenus témoignent toutefois d'une extrême sensibilité à l'air humide et se décomposent pratiquement instantanément à son contact avec dépôt d'un acide silicié, tel que le C_6H_5SiOOH.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) Mme D. Bourgoin-Legay et R. C. Boudet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 77; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1967, p. 1441.

(2) R. C. Boudet et Mme D. Bourgoin-Legay, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 596.

Université de Dakar,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
Dakar, Sénégal.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction d'hydrolyse acide d'un dérivé de la dihydro-2.3 phényl-5 1 (H)-benzodiazépine-1.4.* Note (*) de MM. **Paul Lafargue, Jean Meunier, Jacques Pusset** et **Yves Lemontey**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action de l'acide chlorhydrique à 100°C sur la chloro-7 méthyl-1 dihydro-2.3 phényl-5 1 (H)-benzo-(*f*)-diazépine-1.4 conduit à la formation d'un composé d'addition qui sous l'action de l'anhydride acétique est hydrolysé en N [(benzoyl-2 chloro-5 N-méthylanilino)-2 éthyl] acétamide.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence les produits formés par l'hydrolyse chlorhydrique de deux dérivés de la benzo-(*f*)-diazépine-1.4 dont le carbone 5 était substitué par un radical cyclohexénique (I).

R_1 N1 C2 O 3 CH_2 N4 C5 9 8 7 Cl 6

(I)

Ces produits dérivés d'un hexahydroacridone (II *b*) ne peuvent résulter que d'une cyclisation intramoléculaire de dérivés non isolés (II *a*) formés par la rupture des liaisons unissant l'azote 1 et le carbone 2 d'une part, l'azote 4 et le carbone 5 d'autre part.

NH—R_1 Cl C═O (IIa) $\xrightarrow[T°C]{H^+}$ R_1 N Cl C O (IIb)

La formation de ces dérivés n'était pas attendue en raison du comportement habituel des dérivés de la phényl-5 benzo-(*f*)-diazépine-1.4 utilisés en thérapeutique, et conduisant, dans les mêmes conditions, à la formation de benzophénones substituées (III).

Au cours de ce travail, nous avons envisagé l'hydrolyse d'une nouvelle molécule utilisée en thérapeutique et douée de propriétés psychotropes,

l'étude du composé éventuellement formé pouvant constituer une technique toxicologique d'analyse indirecte, qualitative et quantitative, du dérivé absorbé.

(III)

Le dérivé étudié, le « médazépam » (IV), mis en solution aqueuse à la concentration de 1 mg/ml, a été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique (concentration finale 2 N) à 100°C durant 30 mn.

(IV)

Après extraction par le chloroforme, l'évaporation de la solution organique conduit à l'obtention d'un composé ocre, qui a été cristallisé dans un mélange éther-méthanol : 1-4. Ce produit se décompose sous l'action de la chaleur : il n'a donc pas été possible de mesurer son point de fusion, ni de l'étudier par chromatographie en phase gazeuse. En spectrométrie de masse, le produit est totalement décomposé. L'analyse élémentaire fournit les résultats suivants (%) : C 50,16; H 4,34; N 7,18; Cl 37,94.

Ces résultats, correspondant à la formule brute $(C_8H_9NCl_2)_n$, sont compatibles avec un dérivé ($n = 2$) de structure (V) (Th % : C 50,40; H 4,76; N 7,36; Cl 37,30).

Il s'agirait alors d'un dichlorhydrate du composé d'addition résultant de la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur la double liaison N_4—C_5, dont la nature explique son instabilité à température élevée.

L'étude du spectre infrarouge montre la présence de deux bandes caractéristiques en faveur de la structure précédente ($NH_2^{\oplus} = 2\,640$ cm^{-1}, $NH^{\oplus} = 1840$ cm^{-1}).

Il semble donc que l'existence d'un méthylène (C_2) assure à la liaison N_1—C_2 une stabilité vis-à-vis de l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique observée avec les autres dérivés.

L'action de l'anhydride acétique sur le composé précédent (dissolution dans l'anhydride acétique à chaud à la concentration de 1 mg/ml, puis

action durant 24 h), conduit à la formation d'un composé jaune extractible par le chloroforme après dilution au 1/5 dans l'eau distillée de la solution dans l'anhydride acétique.

(V)

L'isolement du produit formé est réalisé par chromatographie sur colonne de florisil (élution par le benzène pour l'élimination du produit non transformé, puis par un mélange benzène-éther : 1-1).

Le composé amorphe obtenu correspond à la formule brute $C_{18}H_{19}N_2OCl$, calculé %, C 65,35; H 5,79; N 8,46; Cl 10,71; trouvé %, C 65,78; H 6,02; N 8,22; Cl 10,57 [M^+ : 330 (^{35}Cl) et 332 (^{37}Cl) (²); ultraviolet (méthanol : $\lambda_{max} = 254$ nm, $\varepsilon = 22\,000$], RMN (³) ($CDCl_3$, $\delta = 0$, TMS) : 2,60 (N_1-CH_3) 1,70 ($CO-CH_3$), 3,18 (CH_2-CH_2); 6,40 ($NH-CO-CH_3$; infrarouge (NaCl), 3 300 (NH), 1640-1690 (2 CO).

(VI)

Ces résultats traduisent la formation du composé (VI) : le N [(benzoyl-2 chloro-5 N-méthylanilino)-2 éthyl] acétamide. Ce produit se différencie du « médazépam » par chromatographie sur couche mince d'adsorbant et par chromatographie gaz-liquide.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(¹) P. LAFARGUE, J. L. MORINIÈRE, P. PONT et J. MEUNIER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1186.

(²) Enregistré sur appareil « A. E. I. » M-S 9 à l'I. C. S. N. (Gif-sur-Yvette) par M. B. C. Das.

(³) Enregistré sur appareil « Perkin Elmer » R 12 A 60 MHz à l'I. C. S. N.

(⁴) Les laboratoires « Roche » ont fourni l'échantillon de « médazépam ».

Hôpital d'Instruction des Armées du Val-de-Grâce,
Laboratoire de Biochimie clinique et de Toxicologie d'urgence,
277 bis, rue Saint-Jacques,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet d'adjuvants sur le cours de la réaction des réactifs de Grignard avec les cétones.* Note (*) de MM. **Constantin Georgoulis**, **Bernard Gross** et **Jean-Claude Ziegler**, présentée par M. Henri Normant.

La composition des produits résultant de l'addition, de l'énolisation et de la réduction, est sensible à la présence d'adjuvants; le tertiobutylate de potassium est particulièrement actif.

La réduction de la tétraméthyl-2.2.4.4 pentanone-3 (pivalone) par les organomagnésiens d'éthyle se fait ([1]) selon la séquence de vitesse : symétrique > chlorure > bromure. Mais à la différence de ce que nous avons observé pour l'addition ([2]), les deux liaisons C—Mg de l'organométallique symétrique sont facilement mises en jeu. On ne peut donc pas mettre en évidence la non intervention de l'équilibre de Schlenk.

Le tableau I montre l'effet de trois complexants ([3]) sur la vitesse de cette réaction de réduction.

Tableau I

Temps (h)	THF pur	$\frac{\text{Monoglyme}}{Et_2Mg} = 1$	$\frac{\text{NNN'N'TMED}}{Et_2Mg} = 1$	$\frac{\text{HMPT}}{Et_2Mg} = 1$
0,25	25 %	20 %	16 %	1,25 %
0,50	29	26	18	2,5
4	59	48	34	12
5	61	50	38	16

% : pourcentage d'avancement de la réaction.

Et_2Mg : 0,44 mole/l; pivalone : 0,88 mole/l; T = 0°C.

Ces résultats ne sont pas incompatibles avec l'existence d'un complexe intermédiaire cétone-magnésien, formé par déplacement du solvant et se transposant selon un cycle à six centres, support du mécanisme concerté généralement admis.

Notons, enfin, qu'avec le HMPT, la réaction d'addition apparaît (environ 2 %) : ce qui n'est pas inattendu si l'on admet que ce solvant accentue le caractère ionique de l'organométallique. Ceci est corroboré par l'observation, en cours d'étude plus approfondie, d'une importante addition par adjonction au milieu de tertiobutylate de potassium (« Merck », qualité « Pour synthèse ») (tableau II).

Tableau II

Temps (h)	0,08	0,25	0,50	1	2	3	5	12 (*)
Rdt %	4,4	8,7	12	17	22	23	26	73

Pour Et_2Mg : 0,43 mole/l dans le THF; pivalone : 0,86 mole/l; *t*-BuOk : 0,43 mole/l; T : 0°C.

(*) Dont 5 h à 66°C.

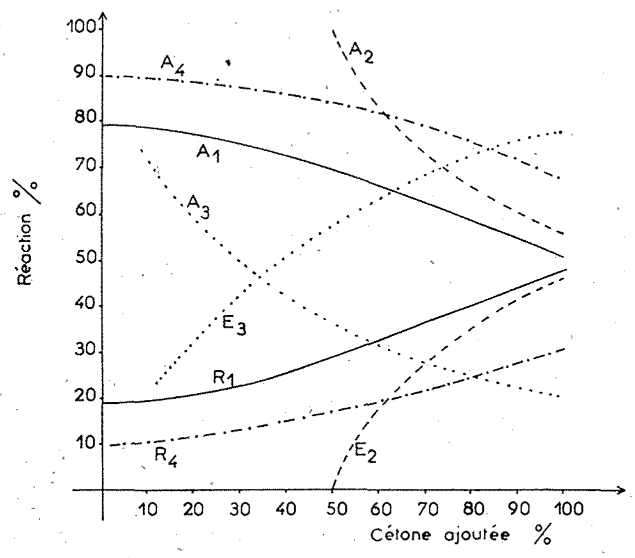


Fig. 1

A : addition, R : réduction et E : énolisation;

(1) A_1, R_1 : $(n\text{-Pr})_2Mg + (i\text{-Pr})_2C = 0$; $C = 0{,}37$ mole/l;

(2) A_2, R_2 : Idem avec 0,5 équivalent de *t*-BuOK ajouté à l'organomagnésien au début et à la moitié de la condensation;

(3) A_3, E_3 : Idem avec 1 équivalent de *t*-BuOK ajouté au début de la condensation;

(4) A_4, R_4 : Idem avec 0,07 équivalent de *t*-BuOK ajouté au début de la condensation.

Le rôle important de ces complexants, et surtout celui du HMPT, nous ont amenés à les essayer dans le cas du couple désormais classique d'étude du rapport addition-réduction : la di-isopropylcétone et le magnésien de bromure de propyle [(4), (5)] (tableau III).

TABLEAU III

		Milieu de réaction	Fin de réaction
I.	Addition (%)	51	44
	Réduction (%)	39	46
	Énolisation (%)	10	10
II.	Addition (%)	64	55
	Réduction (%)	24	34
	Énolisation (%)	12	11
III.	Addition (%)	79	75
	Réduction (%)	15	18
	Énolisation (%)	6	7

1 di-isopropylcétone + 2 BrMg n-Pr.

En I, sans adjuvant; en II, 1 mole de monoglyme par mole de magnésien; en III, 2 moles de HMPT par mole de magnésien.

Le pourcentage d'addition augmente faiblement avec le monoglyme et, assez nettement, avec le HMPT.

L'effet de l'adjonction de tertiobutylate de potassium est plus important. Le graphe (1) des proportions de l'addition, de l'énolisation et de la réduction en fonction de l'avancement de la réaction repéré par la quantité de cétone ajoutée permet d'apprécier l'influence de la quantité de tertio-

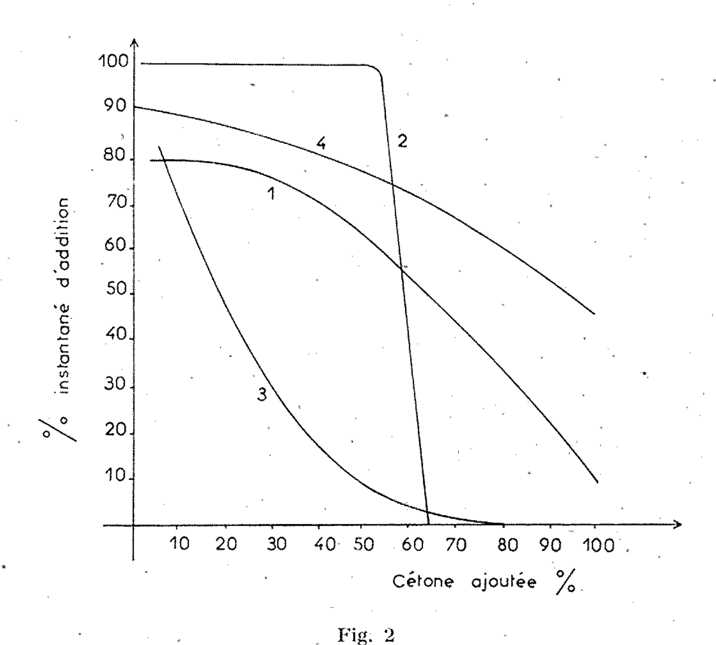


Fig. 2

Les chiffres 1, 2, 3, 4
se réfèrent aux conditions expérimentales 1, 2, 3 et 4 du graphe (1).

butylate utilisée et des modalités de son introduction. Nous avons figuré dans le graphe (2) le pourcentage d'addition à chaque instant de la réaction en fonction de l'avancement de celle-ci.

L'adjonction de tertiobutylate de potassium au magnésien avant la condensation de la cétone a pour effet, globalement, de faire disparaître la réduction au profit de l'énolisation tout en augmentant légèrement l'addition. Si l'objectif à atteindre est l'addition, il est préférable d'introduire la même quantité de tertiobutylate par fractions plutôt qu'en une seule fois au début (conditions 2 et 3). Il est à remarquer également (conditions 4) qu'une quantité relativement petite d'adjuvant a déjà un effet très sensible sur l'addition.

Il faut, pensons-nous, distinguer deux effets dus au tertiobutylate : base forte, il énolise facilement la diisopropylcétone n'ayant pas encore réagi. Mais, de plus, par un processus qui est actuellement l'objet de nos recherches et qui n'est pas sans faire penser aux « bases complexes » de Caubère et coll. ([6]), il accentue, vraisemblablement par la formation d'un complexe

$$\begin{array}{ccc} t\text{-BuO}^{\ominus} & \cdots & K^{\oplus} \\ \vdots & & \vdots \\ -Mg^{\oplus} & \cdots & R^{\ominus} \end{array}$$

le caractère ionique de l'organomagnésien et favorise, par là, l'addition aux dépens de la réduction.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

([1]) M. S. Singer, R. M. Salinger et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3821.
([2]) C. Georgoulis, J. C. Ziegler et B. Gross, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 292.
([3]) H. O. House et J. E. Oliver, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 929.
([4]) D. O. Cowan et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1.
([5]) M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4348.
([6]) P. Caubère et B. Loubinoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2483.

C. G. :
Laboratoire de Chimie organique,
C. N. R. S. - E. R. 84
associé à Paris VI,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e;
B. G. et J. Cl. Z. :
Laboratoire de Chimie organique 3,
Université de Nancy I,
Case officielle 72,
54-*Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des cétones α, α'-diéthyléniques polyhalogénées. Synthèse et propriétés de quelques pentadiénones-3 et heptatriénones-3 polychlorées.* Note (*) de MM. **Francis Pochat** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse des cétones R—CH=CH—CO—CH=CCl_2, avec R=C_6H_5 (**1**), C_6H_5—CH=CH (**2**), CCl_2=CH (**3**), CCl_2=CCl (**4**) et C_6H_5—C≡C (**5**). Réduction en alcools et transformation en acides conjugués de **1** et **3**. Isomérisation de l'alcool dérivé de **5** en C_6H_5—CO—$(CH=CH)_2$—CH=CCl_2. Hydrolyse de **3** en pyrone et de **4** en CCl_2=CCl—CH=CH—CO—Me. Photodimérisation en dérivés du cyclobutane de **1**, **4** et **5**.

Nous avons décrit dans un précédent travail [1] la préparation et quelques propriétés de deux divinylcétones polychlorées

CCl_2=CH—CO—CH=CCl_2 et CCl_2=CCl—CO—CH=CCl_2

et des alcools secondaires correspondants. Poursuivant nos recherches dans ce domaine dans le but de préparer des composés pouvant servir de point de départ à de nouvelles synthèses, nous avons étudié la préparation par condensation d'un aldéhyde avec la méthyldichlorovinylcétone des cétones du type

R—CH=CH—CO—CH=CCl_2 et R—$(CH=CH)_2$—CO—CH=CCl_2,

dont aucun représentant n'a encore été décrit à notre connaissance :

R—CHO + CH_3—CO—CH=CCl_2 → R—CH=CH—CO—CH=CCl_2.

La cétone de départ est facilement accessible par condensation de CH_3COCl avec CCl_2=CH_2 en présence de $AlCl_3$ [2]; sa fragilité en milieu basique imposait *a priori* pour la condensation aldolique l'utilisation d'un catalyseur acide : l'acide chlorhydrique gazeux classiquement utilisé dans ce cas donnant des résultats irréguliers selon l'aldéhyde mis en jeu (Rdt de 61 % avec l'aldéhyde benzoïque, nul avec la trichloroacroléine par exemple), nous avons utilisé avec succès l'acide *p*-toluènesulfonique.

TABLEAU I

		Rdt %	F (°C)	2.4-DNP (*)	
1. C_6H_5–CH=CH–CO–CH=CCl_2	$C_{11}H_8Cl_2O$	63	50-51	217-218,5	(C_6H_6)
2. C_6H_5–CH=CH–CH=CH–CO–CH=CCl_2	$C_{13}H_{10}Cl_2O$	70	80-81	237-239	(C_6H_6)
3. CCl_2=CH–CH=CH–CO–CH=CCl_2	$C_7H_4Cl_4O$	61	53-53,75	207-209	(C_6H_6)
4. CCl_2=CCl–CH=CH–CO–CH=CCl_2	$C_7H_3Cl_5O$	44	63,5-64,5	171-172	(AcOH)
5. C_6H_5–C≡C–CH=CH–CO–CH=CCl_2	$C_{13}H_8Cl_2O$	42	84-86	194-196	(AcOH)

(*) F (°C) des dinitro-2.4 phénylhydrazones et solvant de recristallisation.

Nous avons surtout cherché à obtenir des cétones de types variés en mettant en œuvre les aldéhydes benzoïque, cinnamique et phénylpropiolique, deux halogénoacroléines et le chloral. Seul ce dernier aldéhyde ne nous a pas permis d'obtenir le résultat escompté. Le tableau I résume les rendements (en produits recristallisés) obtenus en chauffant pendant plusieurs heures à 70-80° et en l'absence de solvant un mélange de 1 mole de $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CH_3$, 1,1 mole d'aldéhyde et 0,1 mole d'acide sulfonique.

Ces cétones sont des solides jaunes, recristallisés dans MeOH, dont la structure a été vérifiée par infrarouge et RMN; les groupements CH=CH ont la configuration *trans*; le spectre infrarouge des solutions dans CCl_4 met en évidence deux isomères de conformation dans tous les cas (deux bandes C=O entre 1659 et 1644 et entre 1672 et 1680 cm^{-1} respectivement). Afin de tester leurs possibilités réactionnelles, nous en avons étudié quelques transformations sans étendre dans chaque cas l'étude à toute la série.

1° *Réduction du carbonyle et hydrolyse des alcools obtenus.* — La réduction par $LiAlH_4$ des cétones **1**, **3** et **5** mène normalement aux alcools secondaires, non distillables sans décomposition mais dont la structure a été vérifiée, par spectroscopie. Les alcools dérivés de **1** et **3** sont facilement hydrolysés en acides par chauffage pendant 2 h avec un mélange d'acides chlorhydrique et acétique (Rdt de 27 et 68 % respectivement) :

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}CCl_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO_2H \quad (F\ 165\text{-}166°),$$

$$CCl_2{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CCl_2 \rightarrow CCl_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO_2H \quad (F\ 164\text{-}165°).$$

Dans les mêmes conditions, l'alcool dérivé de **5** s'isomérise en cétone (Rdt 31 %) déjà préparée par une autre méthode [3] :

$$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}CCl_2$$
$$\rightarrow C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CCl_2.$$

Ce solide jaune, F 118,5-120°, a pu être également préparé par réaction de Friedel et Crafts (Rdt 25 %) en utilisant le chlorure de l'acide triénique précédent (action de $SOCl_2$, aiguilles jaune pâle, $É_1$ 108-109°, F 45-46°).

2° *Hydrolyse en α-pyrones.* — Il était intéressant de comparer de ce point de vue les cétones **3** et **4**, le groupement $CCl_2{=}CCl$ étant généralement beaucoup moins réactif que le groupement $CCl_2{=}CH$.

La cétone **3** mène après chauffage pendant 19 h avec un mélange d'acides chlorhydrique et acétique à la (dichlorovinyl)-6 pyrone-2 **6** avec un rendement de 68 % : aiguilles blanches, F 65,5-66°.

La généralisation de cette réaction à la cétone **4** était *a priori* possible, Le Corre et Levas ayant pu obtenir [4] par hydrolyse de l'alcool

$CCl_2=CCl-CHOH-C\equiv C-C_6H_5$, la cétone $CCl_2=CCl-CH=CH-CO-C_6H_5$ ou son produit de cyclisation, la phényl-6 chloro-3 pyrone-2 selon la durée du chauffage. En fait, dans le cas de la cétone **4**, l'hydrolyse porte surtout sur le groupement $CCl_2=CH$ en α du CO et l'on observe, à côté de la

$CCl_2=CH-C(=O)-CH=CH-C(X)=CCl_2$ $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ $CCl_2=CH$–pyrone(X) **6** (X=H); **7** (X=Cl) ; $CH_3-CO-CH=CH-CX=CCl_2$

3 (X=H); **4** (X=Cl) **8** (X=Cl)

formation d'une faible quantité de pyrone **7** (solide, F 119-120°, Rdt 16 %), une réaction de dégradation menant à la cétone éthylénique **8** de configuration *trans*, Rdt 25 à 58 % selon les essais, liquide jaune, $\acute{E}_{1,5}$ 78,5-80°,5, $n_D^{21,8}$ 1,5748, 2.4-DNP, F 209-210°, facilement identifié par ses spectres infrarouge et RMN.

3° *Photodimérisation*. — Les cétones $R-CH=CH-CO-CH=CCl_2$ se dimérisent facilement : il suffit par exemple d'abandonner pendant 2 jours et en agitant de temps en temps une couche mince de cétone $R=C_6H_5$ pour observer la transformation de ce solide jaune d'or en un photodimère blanc, obtenu à l'état pur après une seule recristallisation dans CCl_4. Ces dimérisations ont été réalisées à la lumière diffuse; il est même nécessaire, dans le cas de $R=C_6H_5-C\equiv C$, $CCl_2=CH$ et $CCl_2=CCl$, d'éviter une exposition à la lumière solaire directe pendant les premiers jours de l'opération qui provoquerait un brunissement ou un ramollissement du produit. Le tableau II résume nos observations.

TABLEAU II

Dimères des cétones $R-CH=CH-CO-CH=CCl_2$

R	Temps irradiation (a) jours	Rdt (b) (%)	F (°C)	Spectre infrarouge (ν en cm⁻¹) C=O	C=C	Solvant
C_6H_5	2	86	187,5-188 (CCl_4)	1689 (F)	1568 (TF)	CH_2Cl_2
$C_6H_5-C\equiv C$. . .	7	55	110,5-111 (MeOH)	1694 (F)	1565 (TF)	CCl_4
$CCl_2=CCl$.	4	79	115 -116 (MeOH)	1696 (F)	1564 (TF)	CCl_4 (*c*)
$CCl_2=CH$.	5	47,5	88 -90 (hexane)	1702 (F)	1566 (TF)	CCl_4 (*d*)

(*a*) Durée totale de l'opération, nuits comprises.

(*b*) Rendement en produit pur après recristallisation.

(*c*) La bande de vibration $C\equiv C$, absente sur le spectre infrarouge, a pu être mise en évidence sur le spectre Raman du solide (2 225 cm^{-1}).

(*d*) Deux autres bandes à 1670 (F) et 1630 (F).

L'analyse, la détermination de la masse moléculaire, les spectres infrarouge et RMN permettent d'attribuer aux trois premiers dimères ($R = C_6H_5$, $C_6H_5-C\equiv C$ et $CCl_2=CCl$), la formule d'un dérivé cyclobutanique **9** *a* ou **9** *b* caractérisé en particulier en RMN par un multiplet symétrique correspondant à 4 protons et centré respectivement à $\delta = 4,41$ (solution dans $CDCl_3$), 5,05 ($CD_3-CO-CD_3$) et $4,27.10^{-6}$ (CCl_4).

$$\begin{array}{l} R-CH-CH-CO-CH=CCl_2 \\ \quad | \qquad | \\ R-CH-CH-CO-CH=CCl_2 \end{array}$$

9 *a*

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad R-CH-CH-CO-CH=CCl_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad | \\ CCl_2=CH-CO-CH-CH-R \end{array}$$

9 *b*

La formule **9** *b* a pu être confirmée dans le cas du dérivé $R = C_6H_5$ qui mène par oxydation permanganique à un acide F 285-287° identifié à un échantillon authentique d'acide α-truxillique préparé à partir de l'acide cinnamique.

Par contre, le spectre de RMN du quatrième dimère ($R = CCl_2=CH$), est incompatible avec une formule du type **9** *a* ou **9** *b*. La détermination de la structure de ce composé fait l'objet d'un travail en cours.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) F. Pochat, A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 135; F. Pochat et E. Levas, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 100 et 283.

(2) M. Julia *Ann. Chim.*, 1950, p. 635.

(3) L. I. Zakharkin et L. P. Sorokina, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1960, p. 1583.

(4) M. Le Corre et E. Levas, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3414.

Laboratoire de Chimie organique C,
U. E. R. Structure et propriétés de la matière,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de (chloro-2 vinyl)-cyclopropanes.* Note (*) de Mme **Christiane Santelli-Rouvier**, MM. **Maurice Santelli** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Max Mousseron.

On propose une méthode de synthèse des (chloro-2 vinyl)-cyclopropanes à partir des acétylcyclopropanes.

Les cations vinyliques constituent un sujet d'actualité [1] et certains de leurs précurseurs éventuels comme les (halogéno-2 vinyl)-cyclopropanes **1** présentent un réel intérêt. En effet, par solvolyse en présence d'ion Ag^+, ils peuvent donner naissance à des cations cyclopropylvinyliques tels que **2** que l'on considère comme des intermédiaires possibles dans les transpositions qui affectent les substrats homoallényliques de type **3** au cours des réactions de solvolyse [[2] à [6]].

$$\mathbf{1} \xrightarrow[-XAg]{Ag^+} \mathbf{2} \xleftarrow{-X^-} \mathbf{3}$$

Afin de mieux appréhender la nature exacte des espèces cationiques impliquées dans la transposition homoallénylique, il serait donc très utile de disposer d'(halogéno-2 vinyl)-cyclopropanes diversement substitués afin de pouvoir comparer les structures de leurs produits de solvolyse à celles des produits donnés par les substrats homoallényliques correspondants. Il semble que seulement trois dérivés de ce type aient été préparés à partir d'acylcyclopropanes, dont deux iodures par action de I_2 sur les hydrazones correspondantes (Rdt 20 %) [2] et un chlorure par action de PCl_5 [7]. Dans ce dernier cas on obtient d'abord le dérivé gem-dichloré avec un faible rendement du fait de la réaction parasite d'ouverture du cyclopropane par addition de HCl.

Nous avons remarqué qu'en opérant en présence de pyridine cette réaction secondaire pouvait être totalement inhibée et qu'il était possible d'obtenir directement le (chloro-2 vinyl)-cyclopropane avec un bon rendement. On utilise le protocole opératoire suivant : dans un réacteur maintenu aux environs de 20°C on met en suspension 0,055 mole de P_2Cl_{10} dans 150 ml de CH_2Cl_2 puis on ajoute successivement 50 ml de pyridine et 0,1 mole de cétone. Après 3 h d'agitation à 20°C, plus 2 h à 40°C on verse le mélange sur glace pilée. Après extraction au pentane, lavage à l'eau jusqu'à neutralité, et séchage sur $MgSO_4$, on élimine le solvant par distillation sur une bonne colonne, puis on rectifie le (chloro-2 vinyl)-cyclopropane.

Le rendement est de 60 à 70 %. Ce mode opératoire a été appliqué à la cétone acyclique **4** et aux cétones cyclopropaniques **5**, **6**, **7** et **8** préparées selon [8], ce qui nous a permis d'obtenir les trois chlorures vinyliques acycliques **9**, **10** et **11** provenant de la cétone **4** et les trois chlorures vinyl-cyclopropaniques **12**, **13** et **14** correspondant aux cétones **5**, **6** et **8**.

4 → **9** + **10** + **11**

5 → **12** + (Cl, Cl)

6 → **13**

7 —×→ (on retrouve la cétone 7 inchangée)

8 → **14**

Les données spectrales des (chloro-2 vinyl)-cyclopropanes **12**, **13** et **14** sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

	Infrarouge (ν en cm^{-1})			RMN (δ en 10^{-6})			
	ν (CH_2 Δ)	ν (C=C)	ν (=CH_2)	H—C=	CH_3—C—		C_2H Δ
12.....	3 095	1645-1620	890-870	5,02 m	1,28 s	–	0,92 (2 H) 0,55 (2 H)
13.....	3 080	1635	890-870	4,95 m	1,20 s	1,09 s	0,19 (1 H)
14.....	3 090	1635-1620	880	4,92 m	–	–	0,49 (1 H)

Le fait que la cétone cyclopropanique **7** soit retrouvée inchangée après traitement par le pentachlorure de phosphore paraît confirmer le mécanisme habituellement admis, et dont la première étape est l'attaque électrophile de l'oxygène du carbonyle par le cation PCl_4^+ [9].

L'encombrement stérique du méthyle en *cis* par rapport au groupement acétyle empêche cette approche. Il ne semble pas que le dérivé gem-dichloré soit un intermédiaire de la réaction. En effet, dans les conditions opératoires

+ $^{+}PCl_4$ ⟶ $OPCl_4$ $\xrightarrow[N(\pi)]{Cl^-}$

Cl, CH—H :N(π) ⟶ + $POCl_3$ + Chlorure de pyridinium

utilisées, la pyridine ne peut effectuer la réaction d'élimination conduisant au chlorure vinylique ([10]). Il semble donc préférable d'envisager l'arrachement d'un proton sur le complexe formé par addition de PCl_4^+, l'entité $-OPCl_4$ étant un excellent groupement libérable.

(*) Séance du 14 juin 1971.

([1]) M. Hanack, *Accounts of Chemical Research*, 3, 1970, p. 321.
([2]) S. A. Sherrod et R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1926.
([3]) M. Hanack et J. Haffner, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1077.
([4]) M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2511, 2515 et 3699.
([5]) T. L. Jacobs et R. S. Macomber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4824.
([6]) R. S. Bly et S. U. Koock, *Ibid.*, 91, 1969, p. 3299.
([7]) M. Hanack et T. Bassler, *Ibid.*, 91, 1969, p. 2117.
([8]) H. Monti, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 522.
([9]) M. S. Newman et L. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4300.
([10]) La réaction d'élimination nécessite des conditions beaucoup plus dures, il faut en effet chauffer à 90°C avec un excès de potasse en solution dans le triéthylèneglycol.

Laboratoire de synthèse organique
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
13-*Marseille,* 3ᵉ,
Bouches-du-Rhône.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dynamique d'une suspension de particules cellulosiques en milieu réactif.* Note (*) de M. **Jean-Claude Cointre**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude de la cinétique de sédimentation permet de définir des conditions expérimentales qui conduisent à la détermination du taux de gonflement de particules de fibres en milieu réactif.

De nombreuses publications présentent quelques méthodes directes pour la mesure du gonflement de fibres textiles dans divers milieux réactifs, notamment les examens en microscopie optique pour définir le gonflement diamétral des fibres comme l'ont proposé, entre autres, G. Champetier (1) et J. O. Warwicker (2).

La méthode proposée permet la détermination de la masse de solution ayant pénétré dans les particules. C'est ainsi que, dans le cas de la cellulose du coton, il est possible de chiffrer, en masse absorbée, le gonflement produit par des réactifs tels que des solutions aqueuses de soude.

Cette méthode repose sur l'étude de la cinétique de sédimentation de particules obtenues par tronçonnage de fibres de coton, tamisage et mise en suspension dans les solutions de traitement, selon une technique décrite récemment par R. Hagège (3).

L'étude dynamique du phénomène de sédimentation montre que, dès que la suspension est abandonnée à elle-même, il se forme, à la partie supérieure des éprouvettes renfermant la suspension, une zone de solution dépourvue de fibres. La limite, entre cette zone et la suspension en mouvement, constitue le front de sédimentation dont la variation de hauteur, en fonction du temps, permet de caractériser la vitesse de sédimentation $u = dh/dt$ tandis que le déplacement total de ce front, jusqu'à l'équilibre de sédimentation, est appelé hauteur de chute (h) (*fig.* 1).

La cinétique de sédimentation dépend de nombreux paramètres, respectivement, ceux liés à la géométrie imposée aux suspensions (volume, section),

ceux inhérents aux particules (nombre, masse, forme) et ceux caractéristiques de la solution (densité, viscosité).

Deux types de cinétique ont été mis en évidence dans un même milieu, par simple variation de la concentration particulaire définie comme étant le nombre de particules par unité de volume. C'est ainsi que l'on obtient, pour des fortes concentrations particulaires, une chute des particules selon un régime laminaire où la vitesse de sédimentation est linéaire (*fig.* 1), alors que pour des concentrations particulaires plus faibles, on observe une « diffusion » permanente des particules lors de la chute et le mouvement est alors uniformément accéléré (*fig.* 2).

Le régime laminaire a été seul retenu, du fait de sa caractérisation par une vitesse uniforme. Ce type de chute peut être facilement obtenu, quel que soit le milieu, par simple variation de la concentration particulaire (*fig.* 3). D'une manière expérimentale, il suffit, lorsque l'on n'obtient pas de front de sédimentation net, d'augmenter la masse de particules ou de diminuer le volume dans lequel ces particules sédimentent.

Ces conditions étant réunies pour obtenir ainsi un régime laminaire, on note alors que la vitesse de sédimentation (u) croît linéairement avec la hauteur de chute (h) (*fig.* 4).

Les tronçons de fibres de coton ont une forme géométrique très complexe en raison de la configuration vrillée et de la forme de section en « haricot », ainsi que la plasticité des particules, responsable de leurs déformations.

L'étude de l'incidence des variations de divers paramètres géométriques des fibres met en évidence le rôle prépondérant de la forme des particules, notamment le rapport longueur/diamètre pour lequel des facteurs de corrections ont été proposés par Isaacs et Thodos ([4]) pour le cas des particules cylindriques. C'est pourquoi, plutôt que de rechercher des termes correctifs adaptés à chacun des cas étudiés à introduire dans les équations classiques de la dynamique, nous avons préféré déterminer une formule empirique. Ceci a été fait, par référence, à l'étude de la sédimentation de particules de coton sec dans un solvant non polaire dont la sorption par la cellulose est très faible : le cyclohexane. Ces essais nous conduisent

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 1. — Chute de particules de cellulose dans NaOH à 6 % à différents stades; on notera la très nette séparation entre le dispersoïde et le fluide pendant toute la durée de l'expérience

Fig. 2. — Chute de particules de cellulose pour une concentration en particules par unité de volume inférieure à la concentration critique ; on notera le phénomène de « diffusion » permanente des particules

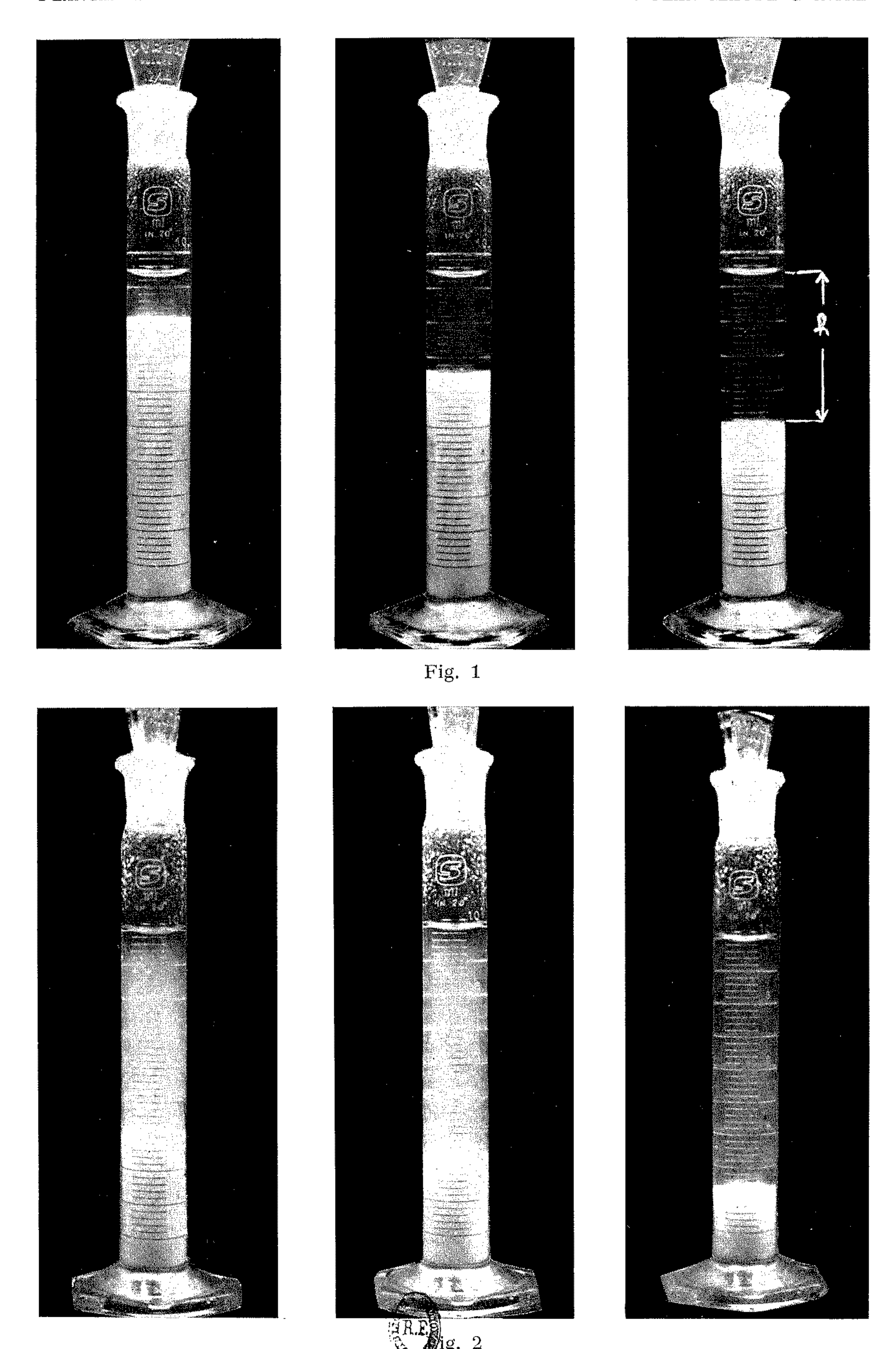


Fig. 1

Fig. 2

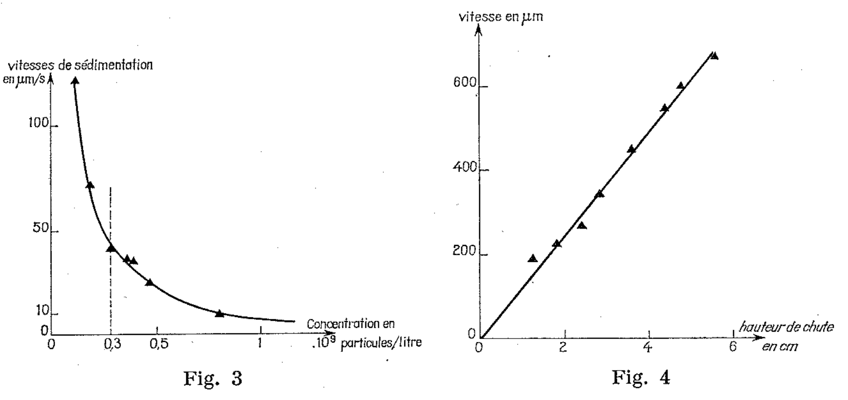


Fig. 3. — Influence de la concentration en particules par unité de volume sur la vitesse de sédimentation de particules de cellulose dans la soude à 6 %. Ce graphe peut être séparé en deux parties : *à droite* du trait discontinu : chute selon un régime laminaire; *à gauche* avec une « diffusion » permanente.

Fig. 4. — Influence de la hauteur de chute de particules de cellulose sur la vitesse de sédimentation dans le cyclohexane

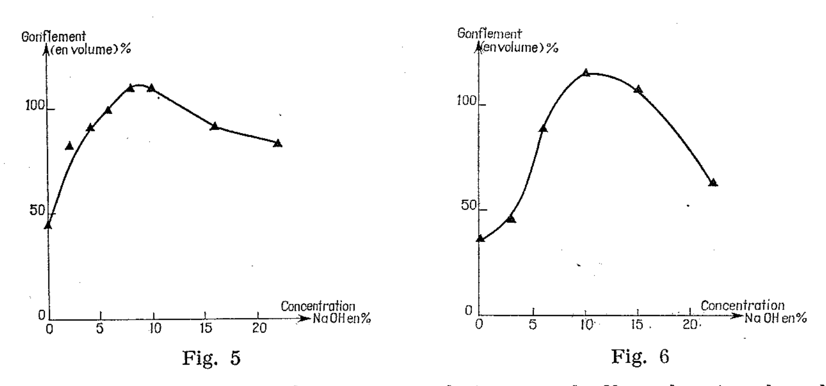


Fig. 5. — Variations du taux de gonflement, de tronçons de fibres de coton dans des solutions aqueuses de soude, déterminées à partir des cinétiques de sédimentation

Fig. 6. — Variations du taux de gonflement, de tronçons de fibres de coton dans des solutions aqueuses de soude, déterminées par mesures dimensionnelles à l'aide d'un microscope optique à projection

à relier les paramètres de la sédimentation et des particules suivant la formule

$$m = \frac{k}{\left(\frac{u\,\eta}{\mathrm{S}\,h}\right)^{\frac{1}{4}}},$$

où u est exprimé en centimètres par seconde, η en poises, S section de l'éprouvette en centimètres carrés, h en centimètres et m en grammes,

avec $k = 6.10^{-9}$ déterminé au moyen de la mesure de la vitesse de sédimentation de 0,2 g de coton sec dans le cyclohexane.

En faisant usage de divers milieux réactifs pour lesquels nous mesurons la vitesse de sédimentation, nous mettons en évidence la variation de masse des particules par absorption et gonflement et nous pouvons ainsi déterminer le taux de gonflement en volume par l'expression

$$G\,\%_{\text{Sédimentation}} = \frac{(m - m_0)\rho_0}{m_0\,\rho} \times 100,$$

où m_0 et ρ_0 sont les masse et densité de la particule de cellulose avant traitement, m la masse de la particule gonflée et ρ la densité du milieu gonflant.

C'est ainsi que nous avons obtenu les variations du taux de gonflement de la cellulose du coton en fonction de la concentration de solutions de soude (*fig.* 5).

Par ailleurs, le volume des tronçons de fibres, obtenus grâce au microtome de MM. Legrand et Gervais ([5]), dans ces mêmes milieux réactifs a été déterminé à partir de mesures de longueur et de diamètre des particules modifiées, par mesure en microscopie optique à projection.

De même que précédemment, on peut définir un taux de gonflement en volume :

$$G\,\%_{\text{Microscopie}} = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100,$$

où V et V_0 sont respectivement les volumes des particules après et avant traitement.

Les résultats obtenus par cette méthode sont représentés sur la figure 6. La comparaison des taux de gonflement obtenus par les deux méthodes, permet de noter que les résultats sont sensiblement identiques, les écarts devant provenir des imprécisions expérimentales de l'une et de l'autre méthode.

En conclusion, la méthode de sédimentation permet de mettre en évidence le taux de gonflement de fibres dans un milieu réactif par simple mesure de la vitesse de sédimentation ; c'est donc une méthode rapide et, du fait du matériel utilisé, excessivement peu onéreuse.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) G. Champetier, *Dérivées cellulosiques*, Dunod, Paris, 1957, p. 83.
(2) J. O. Warwicker, *J. Appl. Polymer Se.*, 13, 1969, p. 51.
(3) R. Hagege, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1177.
(4) Isaacs et Thodos, *Can. J. Chem. Eng.*, 45, juin 1967, p. 150.
(5) Legrand et Gervais, réf. *Microsectionneur à coupe rapide*, Brevet C. N. R. S., n° 1.400.555.

Laboratoire de Physique de l'I. T. F.,
35, rue des Abondances,
92-Boulogne-sur-Seine,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelles mesures effectuées à haute température et équations de la frontière du domaine de la wüstite avec celui de la magnétite.* Note (*) de M. **Claude Carel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une équation de la frontière entre la wüstite et la magnétite solides a été établie en 1965 [1]. Le dernier point expérimental utilisé vers les hautes températures avait été obtenu à 1125°C. Entre cette valeur et la température de fusion, qui est de 1420°C pour la wüstite en équilibre avec la magnétite, on ne trouve dans la littérature que quatre valeurs expérimentales déjà anciennes [2] et une valeur récemment obtenue dans les conditions d'équilibre [3].

Nous avons repris les mesures, d'une part afin d'éviter l'extrapolation de cette frontière vers les hautes températures, d'autre part afin d'étudier l'incidence sur le tracé de cette frontière de l'existence des trois points triples notés précécemment A, B et I [4], dus aux trois variétés allopropiques de la wüstite : W_1, W_2 et W_3. Nous avons fait appel à la méthode dilatométrique, déjà employée avec succès pour cette étude [[1], [5], [6]]. Le signal de changement de phase est la variation de pente du dilatogramme obtenu par enregistrement de la variation de longueur d'un échantillon de magnétite ou de wüstite en fonction de la température croissante ou décroissante, dans une atmosphère oxydoréductrice de gaz carbonique et d'oxyde de carbone de composition définie.

Le tableau I rassemble les valeurs de l'_1, logarithme décimal de la pression d'oxygène, lors des transitions observées aux températures Celsius θ indiquées. On y trouve les nouveaux résultats et les résultats antérieurs [[1], [7]], au-dessus de 910°C; ces derniers sont indiqués par un astérisque.

Tableau I

θ (°C).........	920*	937	944*	968*	1007*	1048*
l'_1............	—14,506	—14,077	—13,912	—13,384	—12,603	—11,763
θ (°C).........	1054	1067*	1068	1080	1088*	1099
l'_1............	—11,684	—11,436	—11,413	—11,178	—11,041	—10,854
θ (°C).........	1125*	1133	1134	1207	1242	1277
l'_1............	—10,320	—10,309	—10,258	— 9,061	— 8,483	— 7,955
θ (°C).........	1310	1346	1351	-	-	-
l'_1............	— 7,486	— 7,035	— 6,935	-	-	-

Nous ne reviendrons pas sur les raisons qui ont fait choisir la forme analytique des équations reliant l'_1 et T, il en a déjà été discuté [1]. On peut déterminer les équations de régression linéaire de l'_1 en fonction de l'inverse de la température absolue T^{-1}. Soient r le coefficient de corrélation linéaire entre l'_1 et T^{-1} et $\Delta l'_1$ l'intervalle de confiance au seuil de probabilité de 0,05, avec lequel une équation donnée permet de calculer l'_1.

Avec les valeurs sans astérisque du tableau I, on peut déterminer l'équation

(1) $$l'_1 = -34\,099\ T^{-1} + 14{,}021$$

pour laquelle $r = 0{,}999803$ et $\Delta l'_1 = \pm\ 0{,}090$.

Avec l'ensemble des valeurs du tableau I, on trouve l'équation

(2) $$l'_1 = -33\,870\ T^{-1} + 13{,}869$$

pour laquelle $r = 0{,}999\,847$ et $\Delta l'_1 = \pm\ 0{,}082$.

La méthode des moindres carrés permet de déterminer une équation faisant intervenir le logarithme décimal de la température absolue dans chacun des deux cas précédents, $\Delta l'_1$ conservant la même signification.

On trouve d'une part l'équation

(3) $$l'_1 = -21\,611\ T^{-1} + 20{,}2386 \log T - 58{,}6034,$$

remplaçant l'équation (1) et pour laquelle $\Delta l'_1 = \pm\ 0{,}050$, d'autre part l'équation

(4) $$l'_1 = -24\,766\ T^{-1} + 15{,}0725 \log T - 40{,}0814,$$

remplaçant l'équation (2) et pour laquelle $\Delta l'_1 = \pm 0{,}058$.

Discussion. — Les pentes A_i et les ordonnées à l'origine B_i ($i = 1$, 2 ou 3) des segments de droite d'équation $l'_{1i} = A_i\, T^{-1} + B_i$ représentant la frontière le long du domaine des trois variétés W_i ne sont pas statistiquement distinctes. De sorte que la différence d'enthalpie $\Delta H_{ij} = 4{,}5758\ (A_i - A_j)$ et la différence d'entropie $\Delta S_{ij} = 4{,}5758\ (B_j - B_i)$ que l'on pourrait calculer en chacun des trois points triples ne sont pas significatives. Ces termes ayant aussi pour valeurs respectivement $[6/(4 - 3\, x_1)]\ (H_j - H_i)$ et $[6/(4 - 3\, x_1)]\ (S_j - S_i)$ où x_1 est la composition de l'oxyde FeO_{x_1} en équilibre avec la magnétite, où H_i et S_i sont l'enthalpie et l'entropie d'une mole de wüstite i, les différences $H_j - H_i$ et $S_j - S_i$ doivent être considérées comme nulles. En un point où se produit la transformation du second ordre $W_i = W_j$, il y a donc continuité des fonctions H (T) et S (T). D'une part, ce résultat confirme nos précédentes affirmations [(5), (8)] sur les caractéristiques thermodynamiques d'une telle transformation. D'autre part, la fonction l'_1 (T) ne présente pas de singularités aux points triples précédemment cités.

La représentation de la frontière par une équation à trois termes conduit à une précision meilleure pour l'_1 que la représentation linéaire en fonction de T^{-1}. Ceci s'explique par le fait que le terme logarithmique permet de tenir compte d'une faible courbure définie par l'ensemble des points du graphe, la concavité de la courbe étant tournée vers l'axe des T^{-1}. L'équation (3) qui conduit à l'intervalle de confiance statistique le plus bas devrait, pensons-nous, permettre la détermination la plus exacte de la valeur de l'_1

surtout aux températures supérieures à 1054°C où elle est définie par 12 valeurs expérimentales. En revanche, l'équation linéaire (2) est un peu supérieure à l'équation (1) et devrait lui être préférée lorsqu'il est nécessaire d'évaluer directement les termes enthalpique et entropique lors du passage de la wüstite à la magnétite par fixation d'une mole d'oxygène.

A titre comparatif, le tableau II rassemble les valeurs calculées à l'aide des équations (2) et (3) ci-dessus et de l'équation antérieure (9) [1] et les valeurs expérimentales déjà citées [2] de l'_1 aux températures Celsius correspondantes.

TABLEAU II

θ (°C)	1096	1203	1312	1365	1388
Équation (2)	—10,872	—9,078	—7,500	—6,809	—6,522
» (3)	—10,913	—9,107	—7,474	—6,744	—6,438
» (9) [1]	—10,869	—9,014	—7,327	—6,569	—6,251
Valeurs expérimentales [2]	—10,903	—9,092	—7,446	—6,725	—6,370

Ces équations nouvelles demandent que soient recalculées les grandeurs thermodynamiques des trois variétés de wüstite [8] au-dessus de 910°C, ce qui sera fait prochainement.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) P. VALLET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4396.
(2) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
(3) J. CAMPSERVEUX, G. BOUREAU, C. PICARD et P. GERDANIAN, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 6, 1969, p. 165.
(4) P. VALLET et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
(5) C. CAREL, *Thèse*, Rennes, série B, n° d'ordre 58, n° de série 27.
(6) J. P. BARS et C. CAREL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1152.
(7) P. VALLET et P. RACCAH, *Rev. Met.*, 62, n° 1, 1965, p. 1.
(8) P. VALLET, C. CAREL et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.

Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

THERMOCHIMIE — *Four horizontal à haute température* (T>2 000 °K) *en atmosphère oxydante.* Note (*) de MM. **François Wattine**, **Lucien Dupont**, **Krzysztof Dembinski** et Mme **Anne-Marie Anthony**, présentée par M. Georges Chaudron.

S'il existe des fours susceptibles d'atteindre 3 000 K, ceux-ci ne peuvent fonctionner que sous vide, en atmosphère réductrice ou parfois neutre, car leurs éléments chauffants sont oxydables : tungstène, molybdène, tantale ou graphite. La figure 1 montre les températures limites des éléments

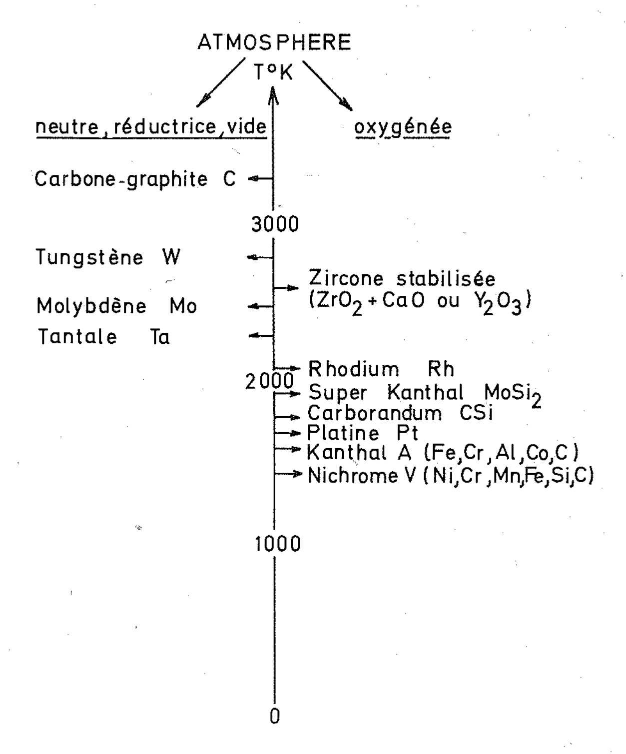


Fig. 1. — Température limite de fonctionnement des éléments chauffants.

chauffants selon l'atmosphère de l'enceinte. Il apparaît que le platine est le dernier élément métallique utilisable dans l'air. A cause de son prix et de sa fragilité, le rhodium n'est utilisé que pour des études limitées. Dès 1900, Nernst ([1]) eut l'idée d'utiliser les oxydes réfractaires comme résistance électrique, mais tous les essais qui ont été tentés pour commercialiser les

céramiques réfractaires comme élément chauffant ont été voués à l'échec, ces éléments ayant une durée de vie rarement supérieure à une centaine d'heures à 2 300 °K.

Si les essais qui ont eu lieu jusqu'à présent dans les divers laboratoires français et étrangers n'ont pas abouti à une réalisation commerciale, c'est faute d'avoir résolu trois problèmes essentiels : fragilité mécanique d'une céramique, dissipation stable d'énergie électrique dans un oxyde

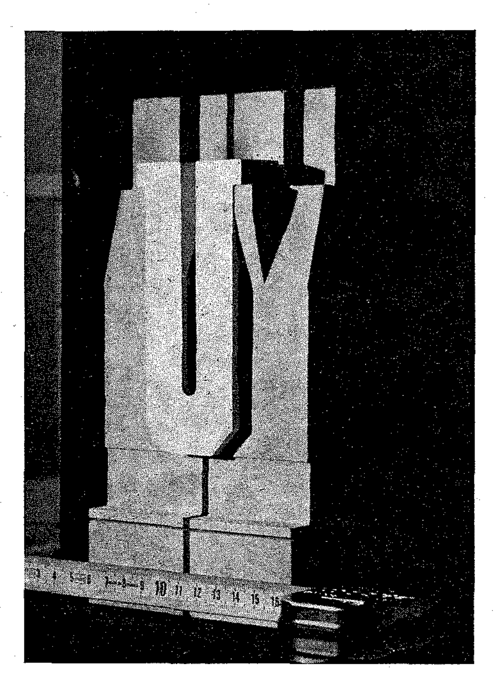


Fig. 2. — Élément chauffant sur la brique support.

réfractaire, contact électrique à 1 900 °K quand la cavité est à 2 300 °K. Ces problèmes ont retenu notre attention depuis plusieurs années [(2), (3), (4)] et ont permis de définir les critères de bon fonctionnement d'un élément chauffant en oxyde réfractaire : absence de toute contrainte mécanique obtenue par suspension de l'élément afin qu'il se dilate librement, accroissement de la section de l'élément au niveau des contacts électriques, insertion d'une impédance convenable dans le circuit électrique.

Deux fours verticaux pour laboratoire [(4), (5)] ont été construits et leur fonctionnement atteint plusieurs milliers d'heures à 2 200 °K sans aucune modification des caractéristiques de l'élément.

A partir de ces résultats, il est normal d'envisager la construction d'un four tunnel horizontal à utilisation industrielle.

L'élément chauffant (*fig.* 2) répond aux exigence définies ci-dessus. Il est en zircone partiellement stabilisée avec 4 % en poids de chaux. La zone à haute température est un double ruban dont la surface à haute température est de 30 cm². Cet élément (A, *fig.* 3) posé sur deux briques en zircone (E) est à dilatation libre et ne subit donc aucune contrainte mécanique. Chaque brique supporte deux demi-éléments portés au même potentiel. Le four tunnel est constitué d'une série de modules de ce type; chaque module

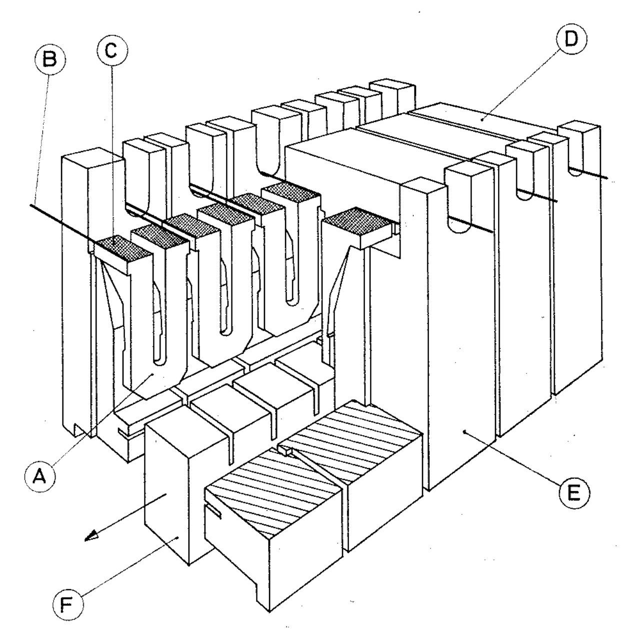


Fig. 3. — Schéma de construction d'un four horizontal.

a son alimentation électrique indépendante, assurée par les contacts en platine (B et C). Un four 8 kW comprenant six éléments a été réalisé; la chambre utile est de $200 \times 60 \times 50$ mm. Les briques D, E sont en alumine et assurent le calorifugeage efficace qui conditionne la bonne stabilité de fonctionnement [(2), (3)] et la réduction des pertes thermiques. Le préchauffage à 1500 °K est assuré par des enroulements en kanthal A 1 situés dans les briques latérales du four. Un banc mobile F amène les pièces à traiter : celles-ci sont préalablement chauffées par passage dans un four kanthal situé à l'entrée du four. De même à leur sortie, elles sont lentement refroidies par passage dans un four kanthal situé à l'extrémité du four. Les deux fours situés en amont et en aval du four zircone servent à éviter tout choc thermique aux pièces traitées et à réduire le gradient thermique dans la zone haute température. Les premiers essais ont porté sur plusieurs centaines d'heures à 2 300 °K et sont entièrement satisfaisants.

La conception d'un four horizontal tunnel à éléments chauffants en oxydes réfractaires constitue une nouveauté intéressante qui devrait permettre de résoudre certains problèmes concernant l'élaboration en continu de matériaux à des températures supérieures à 2 000 °K et en atmosphère oxydante propre.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) W. Nernst et W. Wild, *Z. Elektrochem.*, 7, 1900, p. 373.
(2) J. P. Loup et A. M. Anthony, *Rev. Int. Hautes Temp. et Réf.*, 1, 1964, p. 15-20.
(3) M. Faucher, K. Dembinski et A. M. Anthony, *Rev. Int. Hautes Temp. et Réf.*, 6, n° 1, 1969, p. 17-23.
(4) K. Dembinski, M. Faucher et A. M. Anthony, *Science of Ceramics*, 1970, p. 393-407, Edit. : Swedish Institute for Silicate Research, 1970.
(5) M. Faucher, K. Dembinski et A. M. Anthony, *Amer. Ceram. Bull.*, 49, n° 8, 1970, p. 707-709.

Centre de Recherches
sur la Physique
des Hautes Températures,
C. N. R. S.,
45-*Orléans* 02, *Loiret.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Fabrication et étude d'électrodes pour mesures en milieu marin.* Note (*) de M. **Alain Poupon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les électrodes d'argent poreux chloruré sont dégazées avant leur utilisation. On étudie leur stabilité et l'influence de la variation de divers paramètres.

Le problème des électrodes se trouve soulevé chaque fois qu'il s'agit de mesurer de faibles tensions dans les solutions électrolytiques. C'est le cas des mesures en eau de mer telles que : mesures de force électromotrice tellurique, mesures des vitesses de courant par des méthodes magnétoélectriques, etc. Des études analogues ont été faites, notamment par von Arx [1], Nagata [2] et Meunier [3], mais leurs électrodes trop volumineuses, ou fragiles, n'ont pas été soumises à une opération de dégazage. Des électrodes d'argent chloruré protégées du contact de l'électrolyte par un gel d'agar-agar, préparées au laboratoire ont fait l'objet d'une publication de Kéraudy [4].

Constitution des électrodes. — Les électrodes étudiées sont constituées d'un disque d'argent de 3 mm d'épaisseur et de 15 mm de diamètre. L'une des faces est percée pour recevoir une tige filetée en laiton, l'autre est polie et dégraissée puis reçoit un dépôt d'argent spongieux, obtenu par réduction au four à 450° d'une pâte d'oxyde d'argent. Nous effectuons en outre un dégazage de la couche poreuse car la présence de bulles d'air à la surface des électrodes perturbe de façon importante leurs potentiels. Les électrodes introduites dans une cloche à vide plongent dans un récipient où plonge aussi un tube relié à l'extérieur. Un vide primaire (10^{-2} mm de mercure) est créé puis après un certain temps nous introduisons une solution de chlorure de sodium 0,3 n, Nous procédons ensuite à la chloruration en utilisant les électrodes comme anode dans une électrolyse sous une densité de courant de 10 mA/cm² pendant 15 mn.

Dispositif de mesures. — Nous avons expérimenté ces électrodes dans des conditions reproduisant celles de leur utilisation. Aussi sont-elles vissées sur un tube de « plexiglass » dans lequel circule un lent courant d'électrolyte (à la vitesse de quelques centimètres par seconde). Nous mesurons soit le potentiel des électrodes par rapport à une électrode de référence au calomel saturée, soit la différence de potentiel entre deux électrodes. La tension est mesurée à l'aide d'un électromètre « Cary ». Un enregistreur est branché à la sortie du « Cary » et permet d'obtenir une très grande sensibilité de la mesure.

EXPÉRIENCES. — *Mesure de stabilité.* — La première série d'expériences a pour but de vérifier la stabilité des électrodes sur de très longues périodes. Le réservoir à électrolyte est maintenu à concentration et température constantes (régulation au 1/20 de degré). La tension inter-électrode résiduelle, toujours inférieure à 100 μV, est très souvent voisine de 50 μV.

Ce premier contrôle nous a permis de sélectionner quatre paires d'électrodes présentant la meilleure stabilité. Certains auteurs [(5), (6)] préconisent de les court-circuiter deux à deux dans la solution de conservation. L'intérêt de cette opération ne nous a pas semblé évident car les électrodes court-

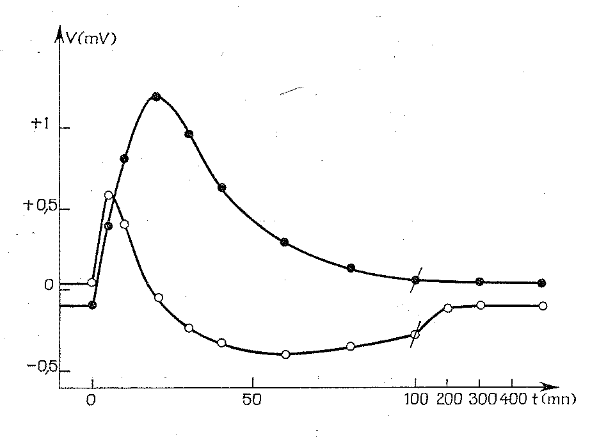


Fig. 1

circuitées prennent le même potentiel, puis quand on les place à nouveau dans leur condition normale d'utilisation elles évoluent afin de regagner leur potentiel d'équilibre et la dissymétrie réapparaît. Il nous semble suffisant de les maintenir dans une solution qui soit la plus identique possible à celle ou elles doivent être utilisées. Il convient d'éviter de les en sortir, afin d'empêcher la pénétration d'air dans la couche d'argent spongieux.

La deuxième série d'expériences a pour but de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre électrode-solution dans le milieu d'utilisation. Pour reproduire des conditions possibles d'utilisation nous avons provoqué une variation brutale de la concentration en chlorure de sodium. L'addition d'une solution saturée de NaCl permet de porter très rapidement la concentration de 0,3 à 0,4 N. Une agitation énergique assure l'homogénéité instantanée de toute la solution. Ces expériences maintes fois répétées montrent une bonne continuité du comportement des électrodes. La courbe représentant la différence de potentiel (en fonction du temps et après le changement de concentration) entre deux électrodes étudiées présente un maximum de l'ordre de 1 mV au bout d'environ 20 mn, puis un lent retour

vers la différence de potentiel initiale. La figure 1 nous donne les courbes obtenues pour deux paires d'électrodes.

Influence d'une variation lente de salinité. — Nous avons ensuite étudié le comportement des électrodes dans les conditions d'utilisation dans une zone sujette à des variations de la salinité dans le temps. Nous avons provoqué une variation lente de la salinité d'une solution à 0,3 N par addition régulière d'une solution concentrée de chlorure de sodium en maintenant $\Delta C/\Delta t$ constant.

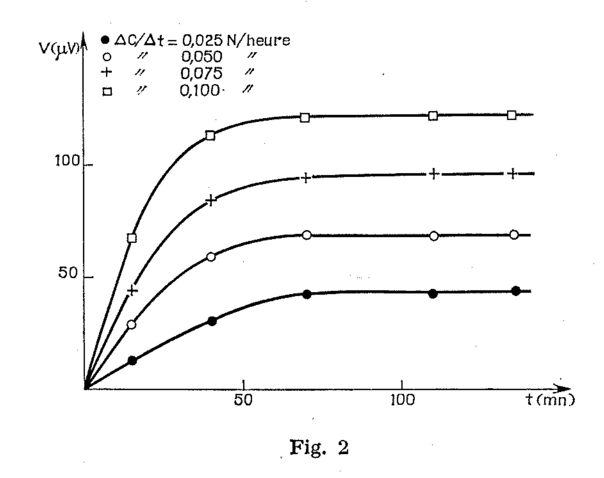


Fig. 2

La figure 2 montre le comportement d'une paire d'électrodes en fonction du temps pour différentes valeurs de $\Delta C/\Delta t$. Nous observons dans chaque cas un palier au bout d'environ 1 h. Palier qui se situe à des niveaux croissant avec $\Delta C/\Delta t$.

INTERPRÉTATION. — La première série d'expériences a pour but de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre électrode-solution. Nous nous limitons au cas où l'écart de salinité entre le milieu de conservation et celui d'utilisation n'excède pas 0,1 N. Les courbes 1 nous montrent qu'au bout de 2 h nous pouvons considérer avoir atteint ce nouvel équilibre. Ces légères différences entre les comportements des deux paires d'électrodes sont dues au fait que les parties actives des deux électrodes ne sont pas physiquement identiques.

En ce qui concerne la deuxième série d'expériences, on peut penser que les processus aux électrodes sont d'autant plus rapides que le potentiel de chaque électrode est plus éloigné du potentiel correspondant à l'équilibre avec la solution. Il s'en suit donc une accélération de ce processus au niveau de l'électrode présentant le plus de retard sur le potentiel d'équilibre, ceci

jusqu'au moment où les processus se feront à la même vitesse sur les deux électrodes, la différence de potentiel restant alors à peu près constante.

CONCLUSION. — Le comportement des électrodes soumises à ces variations de concentration paraît être bien caractéristique de l'électrode. Cette régularité de comportement permet de fixer les limites de leur utilisation en fonction de la différence de potentiel résiduelle acceptable entre deux électrodes. La très grande stabilité observée en milieux de salinité constante paraît être due à la méthode de fabrication (dégazage et imprégnation sous vide de l'argent poreux).

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) W. S. VON ARX, *Physical Oceanography an Meteorology*, 11, n° 3, mars 1950, p. 2-62.
(2) Y. NAGATA, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 20, n° 2, 1964, p. 21-30.
(3) J. MEUNIER, *Bull. Inst. océanogr. Monaco.*, 1339, 1965, p. 4-24.
(4) J. KERAUDY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1241.
(5) *Ibid.* (1).
(6) *Ibid.* (2).

Laboratoire de Physique
des Liquides,
U. E. R.
« Sciences de la Matière et de la Mer »,
avenue Le Gorgeu, 29-Brest,
Finistère.

MÉTALLURGIE. — *Propriétés thermodynamiques du système* In-Al-P. *Application à l'élaboration d'alliages semiconducteurs* $Al_x\ In_{1-x}\ P$. Note (*) de M. **André Laugier**, présentée par M. Maurice Ponte.

Les alliages $Al_xIn_{1-x}P$ pourraient présenter des transitions directes pour des énergies atteignant 2,30 eV [1], de sorte que ces matériaux semblent les plus intéressants en vue de jonctions *p-n* électroluminescentes adaptées à l'œil humain. Il est nécessaire de connaître le diagramme de phase ternaire In-Al-P afin de prévoir les possibilités de croissance de ces alliages. En raison des difficultés techniques évoquées plus loin, il n'existe pas de données expérimentales précises sur le système ternaire, ni même sur le pseudo-binaire InP-AlP. Ainsi, on ne peut utiliser l'approximation polynomiale pour les coefficients d'activité. Par ailleurs, le système Al-P est mal connu. Cependant, il faut remarquer que l'écart des paramètres cristallins est sensiblement le même dans les systèmes In-Al-P et In-Ga-P, qui ont, par ailleurs, la même structure. De plus, le diagramme Ga-Al est très proche de celui d'un mélange idéal [2]. On peut donc penser que, en phase liquide à plus haute température, les atomes de Ga et Al dilués dans l'indium ont des comportements semblables en présence de faibles quantités de phosphore. Les méthodes de calcul utilisées ici sont basées sur la similitude des deux systèmes. Les données nécessaires proviennent des résultats publiés pour InP [3], GaP [4], AlP [5]. On se limitera, d'une part à la partie riche en indium du diagramme ternaire car c'est la seule partie intéressante pour la cristallogenèse, d'autre part aux températures comprises entre 800 et 1300°C, limites pratiques d'utilisation.

Appliquant la méthode d'analyse de Vieland [6] aux systèmes ternaires ABC on obtient, en négligeant les différences de capacité calorifique :

$$(1)\qquad \mathrm{Log}\,\gamma_{AC}\,x_{AC} = \mathrm{Log}\,4\,\gamma_A\,\gamma_C\,x_A\,x_C - \mathrm{Log}\,\gamma_A^*\,\gamma_C^* + \Delta S_{AC}\left(\frac{T_{AC}-T}{RT}\right)$$

et une équation analogue pour BC. Les ΔS_{ij} et T_{ij} sont les entropies et températures de fusion, x_{ij} et x_i les fractions molaires respectivement dans le liquide et le solide. Les γ sont les coefficients d'activité (γ^* se rapportant au liquide stœchiométrique). Ils peuvent être calculés, supposant le liquide régulier, en utilisant le formalisme quadratique de Darken [7]. La solution solide est supposée elle aussi régulière. Il est alors nécessaire de connaître les paramètres d'interaction W de Vieland [6] déterminés à partir des diagrammes binaires. On a, exprimés en calories par mole,

$$W\,(\text{In-P}) \simeq 0,\qquad W\,(\text{In-Al}) = 1070;$$

W (Al-P) et W (InP-AlP) sont inconnus, mais en raison des remarques faites plus haut, on peut prendre

$$W (Al\text{-}P) = W (Ga\text{-}P) = 4\,000; \qquad W (InP\text{-}AlP) = W (InP\text{-}GaP) = 3\,500,$$

valeur déterminée à partir du système InP-GaP [8]. Pour 1 100°C, le calcul effectué sur ordinateur par approximations successives donne les résultats portés sur la figure 1.

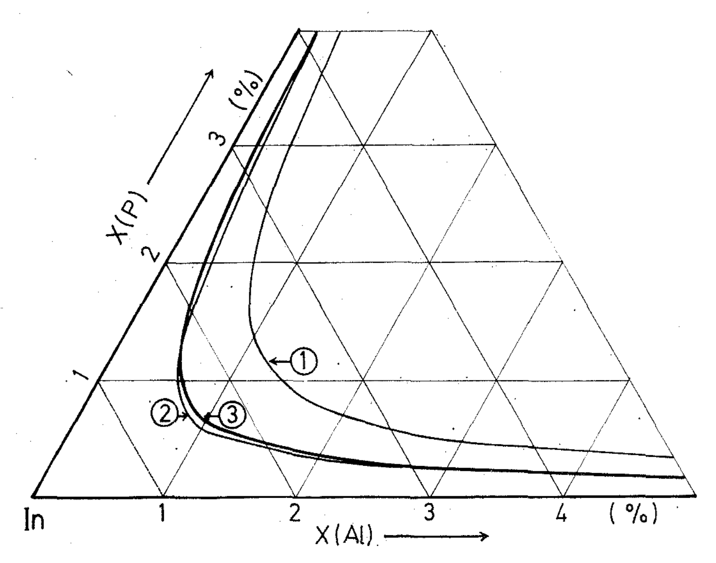


Fig. 1. — Système In-Al-P. Isotherme 1 100°C calculé.
(1) modèle idéal; (2) modèle régulier; (3) présent calcul.

Cependant, la similitude des systèmes In-Al-P et In-Ga-P autorise une deuxième méthode de calcul évitant la détermination des W. Les solutions liquides de la plupart des composés III-V dans un des constituants étant complètement désordonnées, la réaction de formation

$$\text{(2)} \qquad AC\,(s) = A\,(l) + C\,(l)$$

conduit à la constante d'équilibre

$$\text{(3)} \qquad K_{AC} = \frac{x_A\, x_C\, \gamma_A\, \gamma_C}{x_{AC}\, \gamma_{AC}}.$$

On peut vérifier, par intégration de l'équation de Gibbs-Helmholtz, que l'équation (3) est équivalente à l'équation (1). L'équilibre d'un cristal mixte $A_x\, B_{1-x}\, C$ avec le liquide ternaire est déterminé par la solution du système d'équations constitué par (2) et (3) pour AC, par les équations correspondantes pour BC et par les conditions $\Sigma_i\, x_i = 1$ dans chaque

phase. L'équation de la surface du liquidus est alors

$$x_C^2 - x_C\left[1 - x_B\left(1 - \beta\frac{K_{AC}}{K_{BC}}\right)\right] + \lambda\frac{K_{AC}}{\gamma_C} = 0 \qquad (4)$$

avec $\lambda = \gamma_{AC}/\gamma_A$ et $\beta = \gamma_B\,\gamma_{AC}/\gamma_A\,\gamma_{BC}$. Pour la composition du solide on a

$$x_{BC} = \left[1 + \frac{1}{\beta}\frac{x_A K_{BC}}{x_B K_{AC}}\right]^{-1}. \qquad (5)$$

Les constantes d'équilibre sont obtenues à partir des diagrammes binaires.

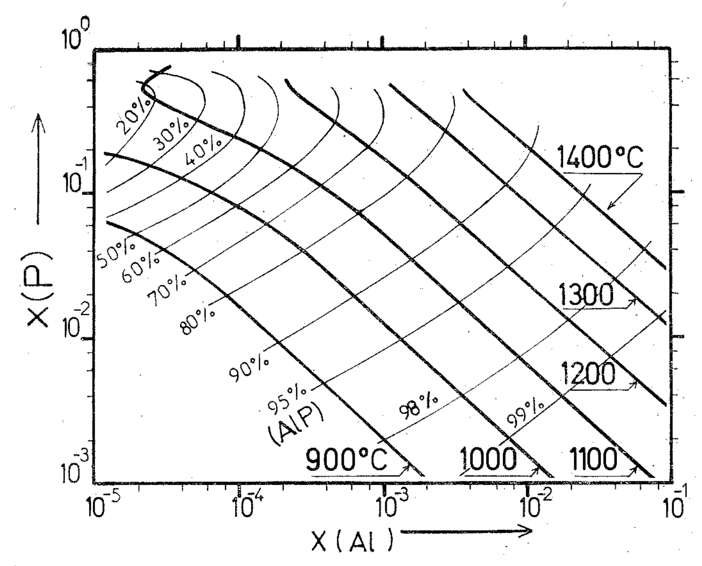


Fig. 2. — Système In-Al-P. En trait épais : liquidus isotherme. En trait fin : lignes d'égale composition en AlP dans le solide. Dans le liquide on a $x_{In} + x_{Al} + x_P = 1$.

La forme de l'équation (4) suggère de prendre $\lambda = 1$ et $\beta = 1$. $\lambda = 1$ peut se justifier en remarquant que le constituant A (In) est le constituant principal et que le système In-P se comporte comme une solution idéale [3]. $\beta = 1$ peut se justifier aussi par le fait que les systèmes considérés ici sont homogènes et monotones. Les déviations à l'idéalité sont limitées, et étant donné la similitude des systèmes, les coefficients d'activité varient de la même façon avec la température et la composition. Alors la connaissance des liquidus binaires AC et BC dans la zone de température considérée suffit à déterminer le diagramme ternaire à l'aide des équations (4) et (5). Il faut estimer γ (P). Pour le système In-Ga-P, la détermination expérimentale directe a été faite par Panish [9] à partir des mesures de pression partielle. Les résultats peuvent être bien représentés par $\mathrm{Log}\,\gamma(P) = -1{,}2\,[x(\mathrm{Ga})]^{0,4}$. Le diagramme calculé ainsi est en bon

accord avec les résultats expérimentaux [9] et avec le calcul basé sur le modèle quasi-chimique [10]. On peut admettre pour le coefficient d'activité du phosphore dans le bain In + Al une forme analogue, basée sur la valeur de l'activité du phosphore dans le système Al-P pour les températures considérées : $\text{Log}\,\gamma\,(\text{P}) = -[x\,(\text{Al})]^{0,4}$. Le calcul du diagramme ternaire complet effectué sur ordinateur conduit à la figure 2 pour laquelle, en raison des faibles concentrations en aluminium, la représentation triangulaire a été abandonnée. La coupe isotherme 1 100°C du liquidus est reportée sur la figure 1 pour comparaison avec la première méthode. Les deux donnent des résultats analogues.

Le coefficient de partage de l'aluminium entre le cristal et la solution est extrêmement élevé. A 1 100°C il est voisin de 100 pour des valeurs de x (Al) de quelques pour-cent mais vaut plusieurs milliers dans la partie plus riche en phosphore et plus pauvre en aluminium qui est précisément celle qui doit être utilisée pour obtenir les alliages à bande interdite directe. Par ailleurs, les problèmes métallurgiques posés par la réactivité de l'aluminium, les températures et les pressions partielles de phosphore élevées (> 30 atm) rendent très délicate la croissance à partir du bain dans de bonnes conditions de pureté et de qualité. Les techniques de croissance à partir de solution permettent de résoudre en partie ces problèmes, mais la grande différence de paramètre (0,45 Å) et les valeurs considérables du coefficient de partage rendent presque impossible l'obtention de cristaux de composition uniforme et de bonne qualité. Il semble que la méthode de croissance en solution à température et vitesse constantes avec alimentation continue par la phase vapeur et par la phase solide décrite pour l'élaboration d'alliages $\text{Ga}_x\,\text{In}_{1-x}\,\text{P}$ [11] puisse convenir.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) A. Onton et R. J. Chicotka, *J. Appl. Phys.*, 10, 1970, p. 4205.
(2) R. P. Elliot, *Constitution of alloys*, Sup. 1, 37, Mc Graw Hill Book, 1965.
(3) M. B. Panish et J. R. Arthur, *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 1970, p. 299.
(4) C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 785.
(5) M. B. Panish, R. T. Lynch et S. Sumski, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 559.
(6) L. J. Vieland, *Acta Metal.*, 11, 1963, p. 137.
(7) L. S. Darken, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 90, 1967, p. 239.
(8) L. M. Foster et J. E. Scardfield, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 534.
(9) M. B. Panish, *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 1970, p. 319.
(10) G. B. Stringfellow, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1301.
(11) J. Chevallier et H. Rodot, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 1037. *Voir* aussi : A. Laugier et J. Chevallier, *Int. Conf. Crystal Growth.*, 3, Marseille, 1971.

Laboratoire
de Physique du Solide,
C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Meudon-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline d'une forme métastable du parachlorophénol.* Note (*) de Mme **Monique Perrin** et M. **Pierre Michel**, transmise par M. Jean Wyart.

Les parahalogénophénols sont tous dimorphes. Il semble donc intéressant de déterminer les structures des deux formes cristallines de chacun d'eux afin d'expliquer pourquoi il y a réorientation des molécules en un assemblage plus stable.

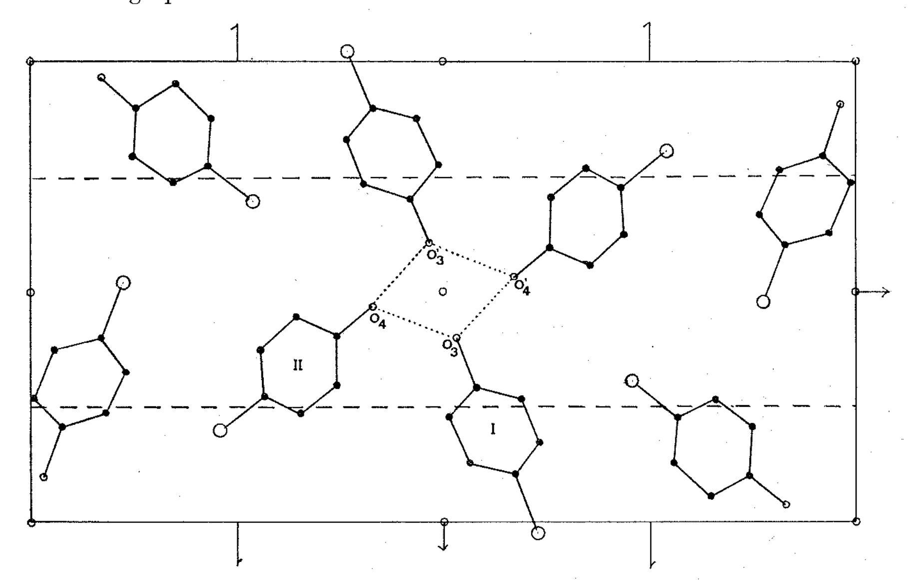


Fig. 1. — Projection parallèlement à O x.

Nous avons commencé par l'étude du parachlorophénol qui cristallise, soit sous forme de plaquettes losangiques (forme α), soit en aiguilles (forme β). Les paramètres et groupes spatiaux ont été déterminés à température ordinaire [1].

L'étude de la forme β a été reprise à basse température en utilisant le dispositif Stoe adaptable sur les chambres de Weissenberg et de Buerger. Nous avons constaté que les taches s'élargissaient après un certain temps d'irradiation de l'échantillon, ce qui nous a conduits à changer de cristal à chaque strate. L'étude des paramètres et du groupe spatial est alors plus précise et donne les résultats suivants :

$a = 4,14$ Å $\pm$ 0,01 Å, $Z = 8$,
$b = 12,85$ Å $\pm$ 0,02 Å, $d_{calc} = 1,38$,
$c = 23,20$ Å $\pm$ 0,03 Å, Groupe spatial : $P2_1/c$
$\beta = 93° \pm 0,5$,

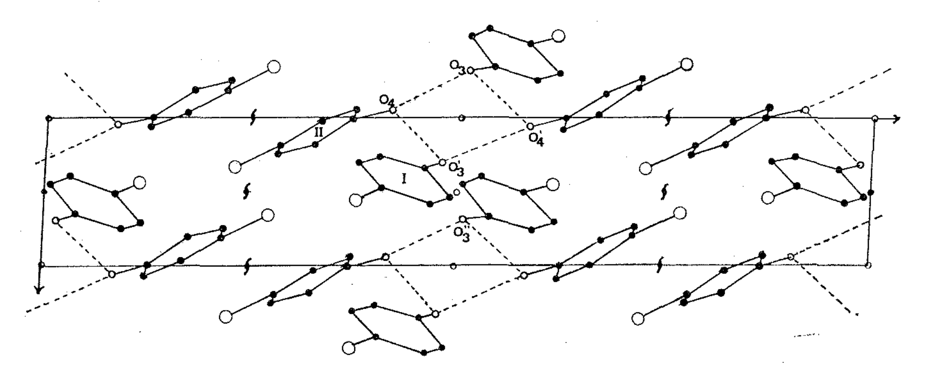


Fig. 2. — Projection parallèlement à O y.

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd et l'affinement mené sur ordinateur « IBM » 360 à partir des 700 réflexions mesurées. Après 9 cycles, le coefficient de reliabilité se stabilise à 0,15, l'agitation thermique étant anisotrope. Les positions sont alors les suivantes (tableau).

TABLEAU

Atome	x	y	z	B (Å²)
		Molécule I		
Cl_1	0,434	0,518	0,114	3,8
O_3	0,681	0,106	0,016	1,4
C_5	0,640	0,205	0,039	1,0
C_6	0,759	0,231	0,095	1,1
C_7	0,715	0,327	0,116	1,3
C_8	0,514	0,397	0,087	1,3
C_9	0,431	0,274	0,005	1,4
C_{16}	0,397	0,369	0,031	1,3
		Molécule II		
Cl_2	0,308	0,191	0,230	2,4
O_4	0,948	0,469	0,415	2,6
C_{10}	0,205	0,276	0,284	1,2
C_{11}	0,030	0,232	0,331	1,2
C_{12}	0,962	0,296	0,373	1,4
C_{13}	0,003	0,400	0,373	1,1
C_{14}	0,188	0,449	0,327	2,8
C_{15}	0,248	0,380	0,282	1,1

Le coefficient de reliabilité reste assez élevé du fait de la difficulté de mise à l'échelle des strates réalisées avec des cristaux différents. Pour la projection parallèle à O x (*fig.* 1) le coefficient de reliabilité est de 0,11. Nous poursuivons l'étude pour améliorer les paramètres de position et d'agitation thermique.

Néanmoins, nous pouvons déjà dire que les molécules sont associées par liaisons hydrogène et forment des tétramères :

$$O_3—O_4 = 2,81 \text{ Å},$$
$$O_3—O'_4 = 2,75 \text{ Å}.$$

Par contre, la projection parallèle à O y (*fig.* 2) montre que les distances entre un tétramère et le suivant déduit par translation $\vec{a}$ sont supérieures à la longueur d'une liaison hydrogène.

$$O'_4—O''_3 = 3,58 \text{ Å},$$
$$O'_3—O''_3 = 3,17 \text{ Å}.$$

Cette structure est très voisine de celle du paracrésol [(2), (3)]; on peut penser que c'est le remplacement du méthyle par un chlore qui crée le manque de stabilité.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) M. Perrin, *Comptes rendus*, série C, 267, 1968, p. 1225.
(2) C. Bois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 4016.
(3) C. Bois, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 2086.

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Université Claude-Bernard
Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par chromatographie des gaz formés dans quelques réactions des pseudonitrosites indéniques.* Note (*) de M. **Maurice Colette**, présentée par M. Henri Normant.

Les pseudonitrosites de l'indène, du méthyl-2 et de l'éthyl-2 indène soumis à l'action de l'hydroxyde de potassium alcoolique ou de la cyclohexylamine libèrent presque exclusivement du monoxyde de diazote.

Ces pseudonitrosites sont des précipités bien blancs, relativement stables (le pseudonitrosite de l'indène devient jaunâtre en quelques semaines, ceux du méthyl-2 et de l'éthyl-2 indènes en quelques mois). Ils fondent respectivement à 109, 98 et 96°C en subissant brusquement une forte décomposition [(1), (2)].

Ces solides traités par une solution à 5 % d'hydroxyde de potassium dans l'alcool et soumis ensuite à l'entraînement à la vapeur d'eau selon la méthode préconisée par Wallach (3) pour celui de l'indène, donnent avec un bon rendement les dérivés mononitrés éthyléniques.

Ces pseudonitrosites traités en milieu alcoolique par des amines telles que la pipéridine ou la cyclohexylamine ne permettent pas, comme pour les nitrosochlorures, d'isoler des nitrolamines (4), mais conduisent aux dérivés mononitrés éthyléniques cités précédemment.

Nous nous sommes proposé de faire le bilan d'azote dans ces réactions mettant en jeu les pseudonitrosites.

Nous avons réalisé une série d'essais en tubes scellés, vides d'air, puis nous avons analysé les gaz par chromatographie (appareil « Chromodam » MT 62; colonnes de 4 m de « porapak Q »; température de 27°C).

Temps de rétention..........	2 mn 30 s	2 mn 45 s	9 mn	11 mn
respectivement pour.......	N_2	NO	CO_2	N_2O

L'étude du tableau suivant permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Par décomposition thermique du pseudonitrosite de l'indène (essais 1 et 2) et du pseudonitrosite du méthyl-2 indène (essai 9), nous obtenons une phase gazeuse formée d'azote et de monoxyde d'azote, de dioxyde de carbone et de monoxyde de diazote, dans les proportions suivantes :

17 à 15 % de N_2
55 à 72 % de NO
5 à 23 % de CO_2
7 à 9 % de N_2O

la quantité d'azote restant dans le résidu, varie entre 44 et 67 %.

Cette décomposition se fait donc d'une manière peu reproductible avec toutefois formation d'une quantité relativement constante d'azote et de monoxyde de diazote.

TABLEAU

Pseudo-nitrosite (poids en mg)	Réaction étudiée	Conditions de l'analyse	Composition du gaz (%)	Azote total (% N)		Composition de la phase gazeuse azotée (% N)
				Phase gazeuse	Résidu	
			Essai n° **1**			
Indène	Décompos.	P 371 Torr	N_2 16	N_2 9,80	67	N_2 29,40
2 188 mg	thermique	V 305 cm^3	N_2O 7,20	N_2O 3,90		N_2O 11,70
(320 mg N)		*t* 20°C	NO 72	NO 19,40		NO 58,80
			CO_2 4,80			
			Essai n° **2**			
Indène	Décompos.	P 718	N_2 17	N_2 17,50	43,80	N_2 31,20
2 190 mg	thermique	V 305	N_2O 8,50	N_2O 8,70		N_2O 15,70
(320 mg N)		*t* 22	NO 57	NO 30		NO 53,10
			CO_2 17,50			
			Essai n° **3**			
Indène	KOH alcool.	P 328	N_2 1,06	N_2 0,57	52,90	N_2 1,20
2148 mg	(20°C)	V 335	N_2O 86,90	N_2O 46,50		N_2O 98,80
(313 mg N)		*t* 20	alc. 12,30			
			Essai n° **4**			
Indène	KOH alcool.	P 352	N_2 2,30	N_2 1,20	51,30	N_2 3
2 184 mg	(23°C)	V 330	N_2O 86,30	N_2O 47,50		N_2O 97
(318 mg N)		*t* 23	alc. 11,40			
			Essai n° **5**			
Indène	KOH alcool.	P 317	N_2 1,40	N_2 0,60	63,20	N_2 1,75
2 150 mg	(—15°C)	V 275	N_2O 86	N_2O 36,20		N_2O 98,25
(315 mg N)		*t* 20	alc. 12,60			
			Essai n° **6**			
Indène	KOH alcool.	P 368	N_2 4,25	N_2 2,16	54,90	N_2 5
2 470 mg	(—15°C)	V 325	N_2O 85	N_2O 43		N_2O 95
(360 mg N)		*t* 22	alc. 10,75			
			Essai n° **7**			
Indène	Cyclohexyl-	P 316	N_2 6,30	N_2 3,50	55,50	N_2 7
2 020 mg	amine	V 305	N_2O 81	N_2O 41		N_2O 93
(294 mg N)	alcoolique	*t* 22	alc. 12,70			
			Essai n° **8**			
Indène	Cyclohexyl-	P 540	N_2 9,25	N_2 5,80	39	N_2 9,50
2 970 mg	amine	V 320	N_2O 90,75	N_2O 55,20		N_2O 90,50
(434 mg N)	(sans alcool)	*t* 20				
			Essai n° **9**			
m-2-indène	Décompos.	P 672	N_2 15	N_2 12,50	59	N_2 30,20
2 920 mg	thermique	V 320	N_2O 6,70	N_2O 5,50		N_2O 13,20
396 mg N)		*t* 20	NO 55,50	NO 23		NO 56
			CO_2 22,80			

Pseudo-nitrosite (poids en mg)	Réaction étudiée	Conditions de l'analyse	Composition du gaz (%)	Azote total (% N) Phase gazeuse	Azote total (% N) Résidu	Composition de la phase gazeuse azotée (% N)
			Essai n° **10**			
m-2-indène 2 420 mg (328 mg N)	KOH alcool. (20°C)	P 381 V 320 *t* 20	N_2 7,50 N_2O 82 alc. 10,50	N_2 4,50 N_2O 46,50	49	N_2 8,52 N_2O 91,75
			Essai n° **11**			
m-2-indène 2 301 mg (321 mg N)	Cyclohexyl-amine *alcoolique*	P 360 V 310 *t* 20	N_2 10,50 N_2O 78,50 alc. 11	N_2 5,80 N_2O 43,20	51	N_2 11,80 N_2O 88,20
			Essai n° **12**			
é-2-indène 3 200 mg (406 mg N)	KOH alcool. (20°C)	P 390 V 360 *t* 20	N_2 7,70 N_2O 82 alc. 10,30	N_2 4,20 N_2O 43,30	52,50	N_2 8,80 N_2O 91,20
			Essai n° **13**			
é-2-indène 3 040 mg (388 mg N)	Cyclohexyl-amine alcoolique	P 370 V 350 *t* 20	N_2 7,60 N_2O 81,50 alc. 10,90	N_2 4 N_2O 42	54	N_2 8,40 N_2O 91,60

2° Par action de la potasse alcoolique sur le pseudonitrosite de l'indène (essais 3, 4, 5 et 6), sur le pseudonitrosite du méthyl-2 indène (essai 10) et sur le pseudonitrosite de l'éthyl-2 indène (essai 12), nous obtenons un gaz formé d'azote (1 à 8 %) et de monoxyde de diazote (91 à 99 %) (notons qu'on obtient nettement plus d'azote dans le cas des pseudonitrosites du méthyl-2 et de l'éthyl-2 indènes).

La quantité d'azote restant dans le résidu peut être considérée comme remarquablement constante (52,9, 51,3, 49 et 52,5 %), un peu moins lorsqu'on effectue la réaction à — 15°C (63,2 et 54,9 %).

Comme l'action de la potasse alcoolique sur ces pseudonitrosites solides mène aux composés nitrés éthyléniques, on peut affirmer que le groupement nitroso est éliminé d'une manière quantitative suivant le schéma global :

$$\left[\text{(indane: } NO_2, H, H, NO) \right]_2 \xrightarrow{\text{KOH alcool}} N_2O + H_2O + 2\ (\text{indène})\text{—}NO_2$$

La formation d'azote peut être considérée comme négligeable.

3° Par action de la cyclohexylamine sur le pseudonitrosite de l'indène (essais 7 et 8), sur le pseudonitrosite du méthyl-2 indène (essai 11) et sur le pseudonitrosite de l'éthyl-2 indène (essai 13), nous obtenons également une phase formée d'azote (7 à 12 %) et de monoxyde de diazote (88 à 93 %). La quantité d'azote restant dans le résidu est ici aussi remarquablement constante, lorsqu'on opère en milieu alcoolique (55,5, 51 et 54 %), moins lorsqu'on effectue cet essai sans solvant (39 %).

On a donc affaire à la même réaction que celle obtenue avec la potasse caustique alcoolique. Les pseudonitrosites se transforment quantitativement en dérivés nitrés éthyléniques.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) M. Colette, *Thèse Sciences*, Besançon, 1971, p. 33.

(2) M. Colette et R. Perrot, Communication à la Société chimique de France, Dijon, novembre 1967.

(3) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 336, 1904, p. 1.

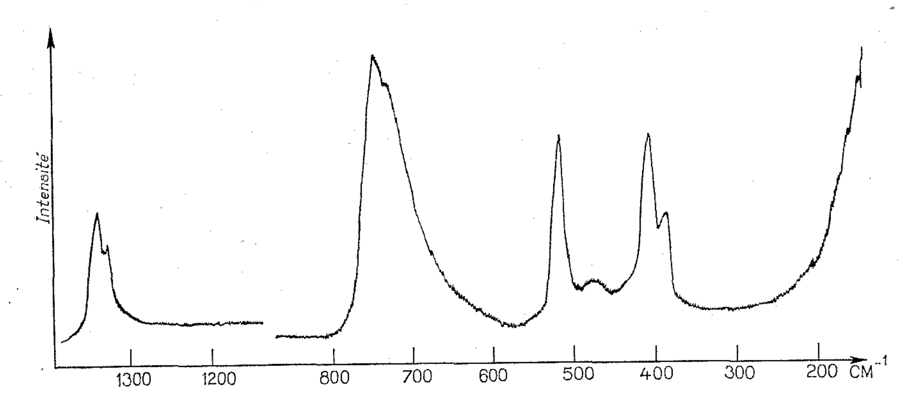
(4) M. Colette, *Thèse Sciences*, Besançon, 1968, p. 55.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,* 25-*Besançon,*
Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la mise en évidence du cation difluoromonoxychlore* (V) $ClOF_2^+$. Note (*) de MM. **Roland Bougon**, **Jacques Isabey** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Le cation difluoromonoxychlore (V) $ClOF_2^+$ est mis en évidence par spectrométrie Raman de solutions du trifluorure monoxyde de chlore $ClOF_3$ dans l'acide fluorhydrique anhydre, et la formation de complexes stables avec les acides de Lewis SbF_5, AsF_5 et BF_3. L'ion $ClOF_2^+$ en solution fluorhydrique, indexé en symétrie C_s a pour fréquences de vibrations fondamentales : ν_1 (a') 1339 et 1329 cm^{-1}, ν_2 (a') 746 cm^{-1}, ν_3 (a') 516 cm^{-1}, ν_4 (a') 409 cm^{-1}, ν_5 (a'') 729 cm^{-1}, ν_6 (a'') 391 cm^{-1}.

Dans une Note précédente (1) nous évoquions la propriété de base au sens de Lewis du composé nouvellement préparé : le trifluorure monoxyde de chlore $ClOF_3$, et nous citions à ce propos la formation immédiate d'un complexe en présence de SbF_5. Ici nous rapportons les essais qui nous



Spectre Raman d'une solution 5 % molaire de $ClOF_3$ dans HF.

ont permis de mettre en évidence l'ion difluoromonoxychlore (V) $ClOF_2^+$, identifié dans les solutions fluorhydriques de $ClOF_3$ ou dans les complexes formés entre $ClOF_3$ et les acides de Lewis SbF_5, AsF_5 et BF_3.

1. Solutions de $ClOF_3$ dans l'acide fluorhydrique anhydre. — L'ionisation du $ClOF_3$ en solution fluorhydrique se fait vraisemblablement selon le schéma

$$ClOF_3 + HF \rightleftharpoons ClOF_2^+ + HF_2^-.$$

On a reproduit dans la figure le spectre de diffusion Raman obtenu pour une concentration 5 % molaire de $ClOF_3$ dans HF.

Ce spectre très différent de ce que nous donnait $ClOF_3$ seul (1) peut aisément s'interpréter s'il est comparé au spectre vibrationnel de SOF_2 [(2), (3)] isoélectronique de l'ion $ClOF_2^+$. Cette comparaison est présentée dans le tableau I.

TABLEAU I

Interprétation du spectre Raman d'une solution 5 % molaire de $ClOF_3$ *dans* HF

Fréquences observées (cm^{-1})	Interprétation (*) en symétrie C_s	Fréquences fondamentales correspondantes de SOF_2 (cm^{-1}) (*a*)	(*b*)
1 339	ν_1 (*a'*) ^{35}Cl	1 340,8	–
1 329	» ^{37}Cl	1 330,9	1 333
746	ν_2 (*a'*)	808,2	808
729	ν_5 (*a''*)	747,0	748
516	ν_3 (*a'*)	530,4	530
474	$ClOF_3$	–	–
409	ν_4 (*a'*)	377,8	410
391	ν_6 (*a''*)	392,5	390

(*) ν_1 : élongation Cl—O ; ν_2 : élongation symétrique Cl—F ; ν_3 : déformation symétrique O—Cl—F ; ν_4 : déformation symétrique F—Cl—F ; ν_5 : élongation dissymétrique Cl—F ; ν_6 : déformation dissymétrique O—Cl—F.

(*a*) Spectre infrarouge de SOF_2 gaz [référence ([2])] : Le dédoublement de ν_1 est attribué à une résonance de Fermi.

(*b*) Spectre infrarouge de SOF_2 gaz [référence ([3])] : ν_4 étant calculée.

TABLEAU II

Valeurs des vibrations de l'ion $ClOF_2^+$
observées en présence des acides de Lewis SbF_5, AsF_5 *et* BF_3

Complexe étudié		Vibrations de $ClOF_2^+$ (symétrie C_s) (cm^{-1}) ν_1 (*a'*) (*)	ν_2 (*a'*)	ν_3 (*a'*)	ν_4 (*a'*)	ν_5 (*a''*)	ν_6 (*a''*)
SbF_5, $ClOF_3$	I	1 338 / 1 327	755	516	406	n. o	387
	II	1 330 / 1 319	748	509	404	709	378
AsF_5, $ClOF_3$	I	1 338 / 1 329	757	514	403	n. o.	n. o.
	II	1 335 / 1 325	763	513	410	747	n. o.
BF_3, $ClOF_3$	I	1 337 / 1 327	744	516	407	716	388
	II	1 337 / 1 325	736	516	411	700	389

(*) Deux fréquences correspondant aux vibrations ^{35}Cl—O et ^{37}Cl—O.

I : Spectre de la solution fluorhydrique.

II : Spectre du solide obtenu après évaporation de HF.

n. o. : vibration non observée.

Remarque. — Certaines des raies non observées peuvent être masquées par d'autres plus intenses, c'est certainement le cas de ν_6 de $ClOF_2^+$ dissimulée dans le complexe avec AsF_5 par ν_5 de AsF_6^-.

2. Obtention de complexes entre $ClOF_3$ et les acides de Lewis. — Une autre preuve de l'existence de l'ion $ClOF_2^+$ a été recherchée par la formation de complexes entre $ClOF_3$ et des acides de Lewis. Parmi ceux-ci, SbF_5, AsF_5 et BF_3 furent utilisés. Des solutions fluorhydriques de ces acides en présence de $ClOF_3$, et les solides très stables obtenus après évaporation de HF, étudiés en diffusion Raman présentaient les raies correspondant à l'ion $ClOF_2^+$, déjà observées dans HF seul et les vibrations des anions actives en diffusion Raman.

Tableau III

Valeurs des vibrations des anions actives en diffusion Raman, observées en présence de la base de Lewis $ClOF_3$.

Complexe étudié		Vibrations actives en Raman de SbF_6^- ou AsF_6^- (symétrie O_h) (cm^{-1})		
		(a_{1g})	(e_g)	(f_{2g})
SbF_5, $ClOF_3$	I	659	575 (L)	271
	II	644	560	285
AsF_5, $ClOF_3$	I	685	570	374
	II	675	568	373

Complexe étudié		Vibrations de BF_4^- (symétrie T_d) (cm^{-1})			
		(a_1)	(e)	(f_2)	(f_2)
BF_3, $ClOF_3$	I	778	n. o.	n. o.	538
	II	772	361	n. o.	531

I : Spectre de la solution fluorhydrique.
II : Spectre du solide obtenu après évaporation de HF.
n. o. : vibration non observée.
L : Raie large, le maximum est peu marqué.

Remarque. — l'indexation des raies des anions est basée sur celle qui est donnée dans la référence ([4]) où ces anions sont étudiés en présence de l'ion ClF_2^+.

Les tableaux II et III montrent les fréquences trouvées pour les différents acides, l'indexation des raies étant réalisée en symétrie O_h pour les ions SbF_6^- et AsF_6^- et en symétrie T_d pour l'ion BF_4^-.

(*) Séance du 28 juin 1971.

([1]) *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1366.
([2]) E. L. Pace et H. V. Samuelson, *J. Chem. Phys.*, 44, n° 10, 1966, p. 3682.
([3]) J. Kenneth, O'Loane et M. Kent Wilson, *J. Chem. Phys.*, 23, n° 7, 1955, p. 1313.
([4]) R. J. Gillespie et M. J. Morton, *Inorg. Chem.*, 9, n° 3, 1970, p. 616.

C. E. A., Division de Chimie,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la préparation d'acétals α-bromés et d'aldéhydes ramifiés.* Note (*) de MM. **Robert Pallaud** et **Le Ngoc Lang**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs améliorent les rendements en préparant les acétals α-bromés en effectuant la bromuration en présence de peroxyde de diterbutyle. Par condensation des magnésiens formés à partir de ces acétals sur des bromures aliphatiques, cyclaniques et aryliques, ils préparent des aldéhydes ramifiés.

Les acétals α-bromés, et en particulier l'α-bromoacétal de diéthyle, ont été préparés pour la première fois par Pinner ([1]). Malgré des améliorations successives, les rendements demeurèrent médiocres jusqu'aux travaux de Darzens et Mayer ([2]). Ces auteurs préparèrent l'α-bromoacétal de diéthyle en bromant à — 10° du paraldéhyde en solution dans de l'éther non déperoxydé, puis en traitant le dérivé obtenu par un excès d'éthanol absolu.

C'est la première fois que le rôle catalytique des peroxydes a été signalé dans une réaction de bromuration. La même méthode permet de préparer les dérivés α-monobromés d'autres aldéhydes aliphatiques.

Nous avons voulu approfondir le rôle des peroxydes dans cette réaction; en l'effectuant en présence de proportions variables de peroxyde de diterbutyle; la présence de la lumière est nécessaire dans ces expériences. Lorsque le taux de peroxyde atteint 10 % en poids par rapport à l'aldéhyde, il se produit une polymérisation totale. Au contraire, lorsque ce taux oscille entre 2 et 3 %, nous observons une augmentation de 10 % du rendement en produit final :

$$R—CH_2CHO \xrightarrow[\text{Br}_2\text{ peroxyde}]{\text{Lumière}} R—CHBrCHO \xrightarrow[\text{absolu}]{\text{Éthanol}} RCHBrCH(OC_2H_5)_2.$$

Tableau I

Aldéhyde de départ	Rdt (%) en α-bromoacétal de diéthyle correspondant	É (tr.) (°C/mm Hg)	É (litt.) (°C/mmHg)	n_D^{21}
CH_3CH_2CHO	66	$77/_{20}$	$78\text{-}79/_{20}$	1,4498
$CH_3(CH_2)_2CHO$	63	$80\text{-}81/_{13}$	$82\text{-}84/_{12}$	1,4461
$CH_3(CH_2)_5CHO$	60	$90\text{-}109/_{22}$	–	1,4658
$CH_3(CH_2)_6CHO$	59	$138\text{-}40/_{20}$	–	1,4521
$CH_3(CH_2)_8CHO$	57	$78\text{-}110/_{0,6}$	–	1,4641

Freundler et Ledru ([3]) firent une étude approfondie sur le bromoacétal de diéthyle et signalèrent son comportement anormal vis-à-vis des métaux. Nous n'avons pas trouvé trace dans la littérature de la formation d'organo-

magnésiens à partir d'acétals α-bromés. Nous avons essayé de les obtenir en utilisant le dibromoéthylène, soit comme agent amorceur (quelques gouttes), soit comme agent entraînant (mole à mole). L'agent de condensation choisi est le bromobenzène :

$$R{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[\text{Éther anhydre}]{\text{Mg}} R{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}H}{-}CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

$$\xrightarrow[\text{puis hydrolyse}]{\text{R' Br}} R{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}H}{-}CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[\text{à chaud}]{\text{H+}} R{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}H}{-}CHO$$

TABLEAU II

Acétal de départ $RCHBrCH(OC_2H_5)_2$ R =	Rdt (%) en aldéhyde correspondant $R'=C_6H_5$ avec réactif entrainant	sans réactif entrainant	É (°C/mm Hg)	F (semicarbazone) (°C)
H..................	10	Traces	$90/_{20}$	–
$CH_3{-}CH_2{-}$.........	44	25	$134/_{15}$	165
$CH_3{-}(CH_2)_3{-}$.......	18	8,5	$125/_{4}$	176
$CH_3(CH_2)_4{-}$........	Traces	–	-	–
$CH_3(-CH_2)_7{-}$.......	12	Traces	$143/_{18}$	183

L'α-bromoacétal de diméthyle, malgré une attaque partielle du magnésium en présence de réactif entraînant ne nous a pas donné de condensation. Seul le phényléthanal est signalé dans la littérature.

Les résultats de ces études préliminaires nous ont permis de considérer l'α-bromobutylacétal de diéthyle comme étant le composé le plus réactif. Nous l'avons utilisé comme réactif de départ dans la formation du réactif de Grignard sur lequel nous avons condensé des bromures aliphatiques, cyclaniques et aromatiques. Les résultats sont consignés dans le tableau III :

Pour tous ces composés, il a été fait les spectres d'absorption dans l'infrarouge.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Préparation des α-bromoacétals.* — Nous opérons de la même manière que Darzens et Mayer mais en ajoutant 3 % en poids de peroxyde de diterbutyle (par rapport à l'aldéhyde) au milieu réactionnel avant l'addition de brome et en éclairant à l'aide d'une ampoule de 100 W.

Préparations des aldéhydes :

— *sans réactif entraînant :* On opère de la manière classique en démarrant la réaction à l'aide de quelques gouttes de dibromoéthylène.

TABLEAU III

R′=	(*)	É(°C/mm Hg)	F (°C) 2.4-DNP	F (°C) Semi-carbazone
CH_3—$(CH_2)_9$—	16,5	130-135/$_{12}$	244	–
CH_3—$(CH_2)_{13}$—	20	180-182/$_{2,3}$	260	–
CH_3—$(CH_2)_{15}$—	25,5	190/$_2$	–	153
CH_3—$(CH_2)_{17}$—	17	210/$_2$	–	165
C_2H_5—	40	110/$_9$	–	138-259
CH_3—$(CH_2)_3$	36	135/$_{10}$	–	135-265
$(CH_3)_2$—CH—$(CH_2)_2$—	20	121/$_{16}$	–	–
—	31	120/$_{13}$	–	250
—	47	130/$_{12}$	–	158
CH_3— —	40	131/$_{17}$	–	230
CH_3, CH_3— —	37	136/$_{17}$	–	–
CH_3 CH_3, CH_3 —	30	115/$_9$	–	250
C_6H_5—	55	134/$_{15}$	–	165
—	42	132/$_8$	134	160-255
—$(CH_2)_3$—	40	142/$_{10}$	–	168
C_6H_5—$(CH_2)_2$—	31	128/$_8$	–	–
C_6H_5—$(CH_2)_3$—	35	134/$_8$	–	–
C_6H_5—$(CH_2)_4$—	32	136/$_8$	–	–
C_6H_5—$(CH_2)_5$—	30	139/$_8$	–	–
C_6H_5—CH(CH_3)—$(CH_2)_3$—	20	140/$_8$	–	–

(*) Rdt (%) en aldéhyde correspondant CH_3—CH_2—CH(R′)—CHO.

Après addition de l'acétal bromé, le milieu réactionnel est maintenu à reflux pendant 16 h. Puis le bromure organique est ajouté et le reflux est poursuivi pendant 1 h. L'hydrolyse est faite à froid par une solution très diluée d'acide chlorhydrique. La phase organique est extraite à l'éther. Celui-ci chassé, on fait une hydrolyse à chaud avec une solution de HCl à 3 % par chauffage à reflux pendant 1 h pour régénérer l'aldéhyde. On laisse refroidir, neutralise avec une solution de bicarbonate de sodium à 5 %, lave à l'eau, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium. Après avoir chassé l'éther, le produit est distillé sous pression réduite;

— *en présence de réactif entraînant:* On opère de la même manière, mais en additionnant le mélange mole à mole de dibromoéthylène et d'acétal bromé sur la quantité double de magnésium. Le maintien du reflux pendant 16 h n'est plus nécessaire car le dibromoéthylène active constamment le magnésium.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) PINNER, *Chem. Ber.*, 5, 1872, p. 149.

(2) DARZENS et MAYER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 292.

(3) FREUNDLER et LEDRU, *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 794; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1907, p. 75.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres de masse de benzylidène-2 butanolides et de l'acide hydroxy-4 benzylidène-2 butanoïque.* Note (*) de

M. **Jacques Guyot** et Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Georges Champetier.

Les benzylidène-2 butanolides évoluent, par fragmentation du cycle lactonique, vers une « espèce » de masse $m/e = 115$, remarquablement stable, et vers les ions classiques de rupture du noyau aromatique.

L'acide-alcool correspondant à la lactone ouverte évolue très différemment, avec transposition, vers des ions de masse $m/e = 107$ et $m/e = 86$.

Les benzylidène-2 butanolides ont été préparés par la méthode de Reppe (1) et de Zimmer (2). L'acide-alcool est obtenu par hydrolyse de l'olide correspondant (3).

Les principaux pics des spectres de masse des lactones **1**

X = H	2-Cl	4-Cl	4-NO$_2$	4 O-CH$_3$
1a	1b	1c	1d	1e

C_6H_5–CH=C(COOH)–CH_2–CH_2OH **2**

et de l'acide-alcool **2** sont donnés dans le tableau.

Pour les olides **1**, l'ion moléculaire est toujours important, ainsi que l'ion $(M\text{-}1)^+$, sauf pour **1** *b* qui donne la coupure préférentielle :

$$[\text{2-Cl-C}_6H_4\text{-CH=C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)}]^{+\bullet} \longrightarrow Cl^{\bullet} + [C_6H_4^{+}\text{-CH=C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)}]$$

L'ion moléculaire se fragmente ensuite au niveau du cycle lactone, par perte de CO, CO_2H, CH_2—CO_2. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par D. N. Reinhoudt et B. Van de Graaf (4) pour les spectres de masse de buténolides α, β-substitués.

L'ion (M-58) évolue ensuite, par perte soit d'un proton soit du substituant porté par le noyau aromatique vers le pic de masse $m/e = 115$, d'importance très grande : 100 % pour **1** *a*, **1** *c*, **1** *d*, 47 % pour **1** *b*, 45 % pour **1** *e*.

TABLEAU

Tous les pics supérieurs à 5 % du pic de base sont donnés :

1 *a*.	*m/e*....	27	28	29	32	38	39	44	50	51	52	62	63	64
	I %...	13	80	11	8	5	32	6	19	35	5	9	27	8
	m/e....	65	74	75	76	77	89	91	102	115	116	117	127	128
	I %...	11	8	6	5	11	27	9	9	100	76	12	5	12
	m/e....	129	130	146	173	174 (M)	175							
	I %...	35	11	7	44	62	7							

1 *b*.	*m/e*....	27	28	29	39	50	51	62	63	64	74	75	77	86
	I %...	9	31	8	13	11	16	7	17	7	9	14	16	21
	m/e....	87	89	113	114	115	116	117	127	128	141	145	173	174
	I %...	8	11	7	6	47	8	14	10	11	7	6	100	12
	m/e....	191	208 (M)											
	I %...	5	8											

1 *c*.	*m/e*....	27	28	29	32	39	40	50	51	62	63	64	65	74
	I %...	14	>100	22	88	18	5	16	20	10	27	9	6	11
	m/e....	75	77	87	89	101	113	114	115	116	127	128	129	149
	I %...	18	5	11	17	5	5	9	100	17	11	17	42	7
	m/e....	150	151	152	163	164	180	207	208 (M)	209	210 (M)			
	I %...	42	9	17	13	5	11	19	90	16	28			

1 *d*.	*m/e*....	27	28	29	30	32	39	50	51	52	62	63	64	65
	I %...	22	86	28	34	31	38	27	35	8	16	43	10	17
	m/e....	75	76	77	78	79	87	88	89	90	91	92	102	103
	I %...	14	17	14	21	12	9	8	40	5	13	8	16	24
	m/e....	113	114	115	116	117	127	128	129	130	131	161	173	174
	I %...	6	12	100	42	16	17	48	39	5	10	24	15	18
	m/e....	202	218	219 (M)	220									
	I %...	6	19	48	5									

1 *e*.	*m/e*....	27	28	29	32	38	39	40	41	43	44	45	50	51
	I %...	5	74	11	49	8	41	10	13	11	45	9	27	51
	m/e....	52	53	55	62	63	64	65	74	75	76	77	78	79
	I %...	11	8	8	18	38	11	16	10	13	15	63	16	5
	m/e....	89	91	102	103	115	116	117	127	128	129	130	131	132
	I %...	20	21	18	49	45	24	15	6	12	17	5	39	7
	m/e....	144	145	146	147	148	159	160	173	174	176	203	204 (M)	205
	I %...	13	16	75	15	5	45	12	5	8	16	5	100	12

Pour l'acide-alcool **2** tous les pics supérieurs à 2 % sont donnés;

2.	*m/e*....	27	28	29	39	41	42	50	51	52	53	55	58	77
	I %...	4	6	4	5	6	8	2	7	2	2	5	4	31
	m/e....	78	79	85	86	87	91	105	107	115	116	174	192 (M)	
	I %...	7	35	7	100	3	5	11	30	4	2	2	3	

La structure de l'espèce 115 semble plus complexe que celles A ou B proposées par Budzikiewicz ([5]), qui résulteraient soit de la perte d'un proton ortho du noyau aromatique, soit de la perte d'un proton de la chaîne aliphatique :

L'acide-alcool **2** évolue essentiellement par transposition de l'hydroxyle ou de l'oxygène du groupement carboxylique, vers l'ion de masse $m/e = 107$ et l'ion de masse $m/e = 86$:

Une telle migration d'hydroxyle se rencontre également dans le spectre de masse de l'acide phényl-3 bromo-3 propanoïque [6].

$$\left[C_6H_5-CHBr-CH_2-COOH \right]^{+\bullet} \longrightarrow Br^{\bullet} + C_6H_5-\overset{+}{C}H-CH_2-C(=O)-O-H$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5-\overset{+}{C}HOH + CH_2{=}C{=}O$$

(m/e = 107)

(*) Séance du 5 juillet 1971.

([1]) W. Reppe, *Ann.*, 596, 1955, p. 183.
([2]) H. Zimmer et J. Rothé, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 28.
([3]) J. Guyot et S. Ducher, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 846.
([4]) D. N. Reinhoudt et B. Van de Graaf, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 89, 1970, p. 509.
([5]) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass spectrometry of organic compounds*, Holden-Day, Inc., 1967, p. 87.
([6]) R. Graham Cooks et Dudley H. Williams, *Chem. Comm.*, 14, 1967, p. 51.

Laboratoire de Chimie organique VI,
U. E. R. Sciences exactes
et naturelles,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Induction asymétrique lors de la réduction d'amino-2 cyclohexanones.* Note (*) de M. **Christian Bénard**, Mlle **Marie-Thérèse Maurette** et M. **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de la N, N-diméthylamino et de la N, N-dipropylamino-2 cyclohexanone par voie chimique et par voie catalytique montre une nette induction asymétrique. Les résultats s'expliquent en partie par la compétition entre les effets stériques et de torsion.

Les nombreux résultats concernant l'induction asymétrique dans les réactions d'addition sur les cétones cycliques, dont le modèle de Cram prévu en série acyclique donne une explication imparfaite, sont actuellement mieux compris à la suite des travaux de Felkin (1) et d'Eliel (2).

Rappelons que l'interprétation la plus couramment invoquée repose sur la compétition entre les facteurs stériques et les contraintes de torsion. La contribution d'effet polaires peut modifier sensiblement ces facteurs (1) : Chodkiewicz et coll. [(3), (4)] ont montré combien cette dernière influence n'est pas négligeable car elle est susceptible de modifier sensiblement les réactivités. Ainsi les inversions des proportions de diastéréoisomères dans le cas des alkyl-2 cyclohexanones lorsqu'on fait réagir les hydrures (5) et les alcynures (6) d'une part, et les carbanions saturés d'autre part, n'ont pas lieu avec la méthoxy-2 cyclohexanone.

Parallèlement aux études que nous poursuivons par ailleurs en série acyclique (7) nous étudions l'influence des effets polaires dans une série d'aminocyclanones.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus lors de la réduction des N, N-diméthylamino et N, N-dipropylamino-2 cyclohexanones par voie chimique et par voie catalytique.

TABLEAU I

Aminoalcools			Réducteur			
			$LiAlH_4$	$NaBH_4$	$(CH_3OCH_2CH_2O)_2AlH_2Na$	H_2 Ni Raney
(OH, H en 1 ; NR_2, H en 2)	$R = CH_3$	*cis*	35	40	40	70
		trans	65	60	60	30
	$R = C_3H_7$	*cis*	10	25	40	50
		trans	90	75	60	50

Dans tous les cas la réduction a été lente mais quantitative. Les deux diastéréoisomères obtenus ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse et dosés au moyen d'un analyseur de courbes.

Parallèlement à ce dosage, une méthode par RMN basée sur l'intensité intégrée du proton C_1-H a été envisagée : la complexité du spectre étant réduite par échange deutérié préalable du proton C_2-H dans l'aminocétone initiale.

On voit sur le tableau I que dans l'*hydrogénation chimique* les effets stériques sont moins importants, et l'entrée *cis* (donnant l'aminoalcool *trans*) impliquant moins de contraintes de torsion est préférentielle.

La plus grande stéréosélectivité observée dans le cas du composé N, N-dipropyl est en accord avec une attaque *cis* prédominante si on admet que l'encombrement sur l'atome d'azote affecte davantage le facteur torsion que le facteur stérique. Ceci est vraisemblablement le cas tout au moins pour des agents de réduction eux-mêmes peu encombrés, c'est-à-dire pour des ions de petite taille fortement chargés qui interfèrent avec le groupement électronégatif.

Par hydrogénation catalytique c'est l'inverse : les effets stériques sont les plus importants; mais dans l'aminocétone N, N-dipropyl, les effets de torsion subsistent qui diminuent la stéréosélectivité.

Remarquons également que l'augmentation de la taille de l'agent réducteur a le même effet (bien que moins marqué) que le catalyseur.

Les réductions par $LiAlH_4$ et $NaBH_4$ ont également été effectuées pour différentes valeurs du rapport :

$$r = \frac{\text{nombre de moles de réducteur}}{\text{nombre de moles de cétones}} \quad \text{(tableau II).}$$

TABLEAU II

Aminoalcool			r: LiAlH$_4$ 0,3	1,25	3	NaBH$_4$ 0,25	1,25	2,5
(cyclohexane: 1 OH, H; 2 NR$_2$, H)	R = CH$_3$	*cis*.....	47	40	35	47	40	40
		trans...	53	60	65	53	60	60
	R = C$_3$H$_7$	*cis*.....	18	15	10	22	25	25
		trans...	82	85	90	78	75	75

Les quelques variations, peu significatives cependant, avec les pourcentages de réducteur, montrent une évolution vers une diminution de stéréosélectivité lorsque *r* diminue. Ceci est surtout sensible avec $LiAlH_4$, réducteur pour lequel on peut envisager :

— soit une complexation (N...Al...O) précédant l'hydrogénation et qui donnerait alors davantage de produit *cis*. Cette interprétation est

compatible avec l'absence d'évolution des quantités de $NaBH_4$ pour lequel le mécanisme n'est pas le même;

— soit l'hydrogénation par un alcoolate intermédiaire formé avec une mole d'aminoalcool et donc plus encombré que le produit libre.

L'avantage, sur les modèles précédents, du modèle que nous étudions est qu'il permet, par variation de la basicité de l'atome d'azote, de modifier les interactions possibles entre le groupe entrant et le substituant. Nous nous proposons d'étudier ces variations à partir de composés azotés conjugués (aromatiques ou hétéroaromatiques) ou quaternisés.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2205.
(2) E. L. Eliel et Y. Senda, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2428.
(3) J. P. Battioni et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1556.
(4) F. Rocquet, J. P. Battioni, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1449.
(5) A. V. Kamernitski et A. A. Akrem, *Tetrahedron*, 12, 1962, p. 705.
(6) E. Frainnet et E. Arretz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2414.
(7) M. T. Maurette, A. Gaset et A. Lattes, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2002.

E. R. A. nº 264,
Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels,
U. E. R. de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la stéréochimie de cyclopropanols en RMN (effet de solvant de la pyridine et constantes de couplage* J_{HOCH}) (1).

Note (*) de MM. **Jean-Louis Pierre**, **Robert Perraud** et **Georges Bouvard**, présentée par M. Georges Champetier.

La configuration de cyclopropanols méthylés est déterminée à partir de l'effet de solvant de la pyridine sur les déplacements chimiques des méthyles. L'isomérie de rotation autour de la liaison C—O est abordée à partir du couplage J_{HOCH}.

Si la chimie des cyclopropanols a été développée (3), la seule étude spectroscopique les concernant est l'analyse du spectre RMN du cyclopropanol (4) [on peut citer aussi une description partielle des spectres de quelques cyclopropanols, à des fins analytiques (5)]. Nous décrivons d'une part des déterminations de configuration à partir de l'effet de solvant de la pyridine sur les déplacements chimiques de cyclopropanols diversement méthylés, d'autre part un examen des isomères de rotation de l'hydroxyle au moyen de couplage $^3J_{HOCH}$.

A. Effets de solvants de la pyridine et configuration des méthylcyclopropanols (tableau I). — L'effet pyridine sur les méthyles permet de déterminer la *configuration* des composés étudiés : cet effet est très

Tableau I

($\Delta = \delta^{CCl_4}.10^{-6} - \delta^{Pyridine}.10^{-6}$)

Composé

	1	2	3	4	5
Δ Me α.10^6.(*)..	—0,16	–	–	–	–
Δ Meβ_c.10^6....	–	–	—0,21	—0,22	—0,19 (Me—CH) —0,18 (gém.)
Δ Meβ_t.10^6....	–	—0,01	–	—0,03 (Me—CH) — 0,04 (gem.)	—0,02

(*) Pour H_α, Δ varie de — $0,27.10^{-6}$ à — $0,30.10^{-6}$ pour tous les composés du tableau I; il est de — $0,39.10^{-6}$ pour le *trans*-phényl-2 cyclopropanol (**6**) et de — $0,54.10^{-6}$ pour le *cis*-phényl-2 cyclopropanol (**7**).

différent pour un méthyle en β, suivant qu'il est *cis* ou *trans* de l'hydroxyle ($-0{,}18.10^{-6}$ à $-0{,}22.10^{-6}$ s'il est *cis*; $-0{,}01.10^{-6}$ à $-0{,}04.10^{-6}$ s'il est *trans*).

Les composés **2** et **3**, préparés de manière stéréospécifique, nous ont servi de modèles, ce qui a permis d'attribuer les configurations de **4** et **5**.

L'observation de l'effet quasi nul pour un méthyle en β-*trans* est en accord avec le critère géométrique de Demarco ([6]) : l'angle dièdre des liaisons C—Me et C—OH est de 150°, valeur pour laquelle l'effet doit être très faible. La valeur observée pour un méthyle en β-*cis* (0,20 ± 0,02) correspond à un dièdre de 0°, ce qui permet d'ajouter un nouveau point à la courbe de

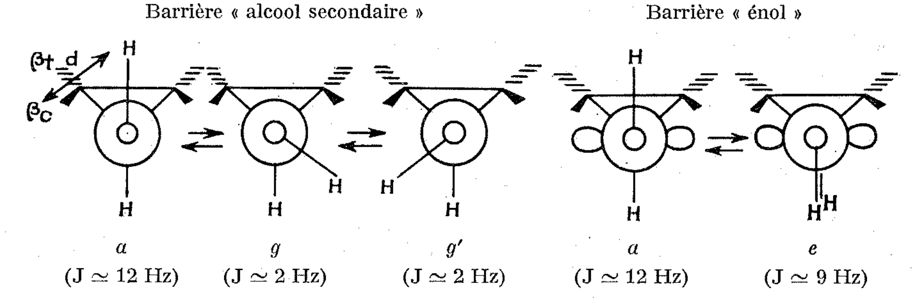


Fig. 1. — Isomères de rotation des cyclopropanols.

Demarco qui n'a pas étudié de composé apportant cette donnée permise par la géométrie du cyclopropane. L'effet observé pour Me α ou H α est en accord avec ([6]); il semble exalté lorsque le produit est phénylé.

B. Étude du couplage J_{HOCH} et isomères de rotation de l'hydroxyle (tableau II). — Ce couplage dépend de l'angle dièdre correspondant et une courbe de type Karplus a été établie à partir de composés pour lesquels la rotation de l'hydroxyle était bloquée ($J^{Hz} = a\cos^2\varphi + b\cos\varphi + c$ avec $a = 10{,}4$; $b = -1{,}5$; $c = 0{,}2$) [([7]), ([8]), ([9])].

Tableau II

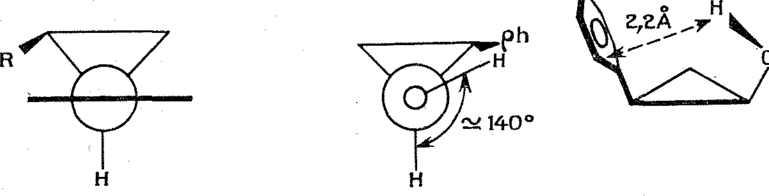
(J_{HOCH} en hertz)

Composé.......	2	3	4	5	6	7
J_{CCl_4}...........	2,0	2,3	3,2	3,5	1,8	7,1
J_{DMSO}..........	1,7 à 1,85	2,0	3,5	4,0	1,85	2,0

Hormis le cas du dérivé *cis* phényl-2 cyclopropanol (**7**), les couplages observés sont faibles et varient peu d'un solvant à l'autre indiquant une

répartition conformationnelle voisine dans les deux solvants, bien que dans le DMSO, l'hydroxyle soit fortement associé. La barrière de rotation autour de la liaison C—O peut être, soit la barrière classique des alcools secondaires, soit une barrière type « énol », compte tenu du caractère π de l'orbitale du carbone (*fig.*; les valeurs de J_{HOCH} étant celles données par la relation angulaire citée plus haut).

a, bien que susceptible d'une stabilisation conjugative, implique une interaction entre atomes non liés maximale et semble exclu ($\beta c = H$, $d \leq 2$ Å). Si un isomère de type *e* était prépondérant, le couplage observé serait important; les valeurs du tableau II (hormis **7**) impliquent que sont les plus peuplés, les isomères de rotation du type *g*, *g'*; pour cette raison, nous pensons que la barrière de rotation du est type « alcool secondaire ». Pour **2**, **5** et **6**, les populations de *g* et *g'* doivent être égales (interactions identiques avec les substituants en β-*cis*); pour **3** et **4** l'un des isomères de



Phénylcyclopropane *cis*-substitué. *Cis*-phényl-2 cyclopropane.

Fig. 2. — *Cis*-phényl-2 cyclopropanol.

rotation est favorisé, ce qui ne modifie pas le couplage puisque $J_g \simeq J_{g'}$. Une certaine déformation des angles dièdres peut intervenir dans **4** et **5**, très encombrés, qui justifierait les valeurs plus élevées du couplage (cette augmentation de J ne peut provenir d'un accroissement de la population de *a* puisque *a* est encore plus défavorisé que pour **2** ou **3**). **7** est le seul terme qui présente un couplage important dans CCl_4, alors que dans le DMSO, on retrouve à son propos la valeurs correspondant à un isomère de rotation *g*. Dans le phénylcyclopropane substitué en *cis* par rapport au phényle, la conformation privilégiée est celle de la figure 2 [10]. Si le substituant est un hydroxyle, les modèles montrent qu'une liaison OH—π intramoléculaire est possible pour un dièdre $\widehat{HOCH}$ (φ) de 140 ± 10°. L'application de la relation angulaire citée plus haut conduit pour cette valeur à un couplage de 7,4 Hz, très proche de ce que nous avons obtenu dans CCl_4. Dans le DMSO, cette liaison intramoléculaire est remplacée par une liaison avec le solvant et l'on trouve alors la même valeur du couplage que pour les autres termes.

Cet effet de solvant et l'accord entre calcul et valeur observée sont une bonne présomption quant à la conformation privilégiée de **7** dans CCl_4 (*fig.* 2); il serait peu logique d'attribuer la forte valeur de J dans **7** à un accroissement important des populations de *a* ou *e*.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) *Résonance magnétique nucléaire des petits cycles* : XVIII, Partie XVII : référence (2).
(2) J. L. Pierre, M. Vincens et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 1775.
(3) C. H. de Puy, *Accounts of Chem. Res.*, 1, 1968, p. 33.
(4) P. A. Sherr et J. P. Oliver, *J. Mol. Spectr.*, 31, 1969, p. 109.
(5) U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak et H. Schumacher, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 3391.
(6) P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, Bl. Mylari et E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5480
(7) C. P. Rader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1713 et 91, 1969, p. 3248.
(8) R. D. Stolow et A. A. Gallo, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3331.
(9) R. F. Fraser, M. Kaufmann et P. Morand, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 403.
(10) G. L. Closs et R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4042.

Laboratoire de Chimie organique,
Université scientifique
et médicale de Grenoble,
38-*Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude biogénétique de la lunarine, alcaloïde majeur des graines de la monnaie du Pape,* Lunaria biennis *Moench (Crucifères).* Note (*) de Mlle **Christiane Poupat** et M. **Gerhard Kunesch**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Dans le cadre de l'étude des constituants du *Lunaria biennis* Moench (Crucifères) [(1), (2), (3)], la biosynthèse de la lunarine **1**, alcaloïde majeur extrait des graines, a été envisagée.

La structure de la lunarine **1** [(4) à (7)] permet d'imaginer la voie biosynthétique suivante :

1° Formation du système hexahydrodibenzofuranne, **6**, à partir de deux molécules d'acide *p*-coumarique, **5**, qui peut se former, soit par désamination de la tyrosine, **2**, soit par hydroxylation de l'acide cinnamique, **4**, provenant lui-même de la phénylalanine, **3**. La formation de la cétone de Pummerer constitue une analogie *in vitro* : obtenue par voie chimique [(8), (9)] ou enzymatique (10), elle résulte, en effet, d'une oxydation phénolique génératrice de radicaux libres (11), suivie du couplage de ceux-ci deux à deux.

2° Avant ou après ce couplage oxydatif, condensation avec la spermidine **7**. La biosynthèse de cette polyamine, telle qu'elle apparaît à la suite des études réalisées chez les animaux [(12), (13)] ou les microorganismes (14), fait appel à la putrescine pour la partie diaminobutane (15) et à la méthionine pour la partie propylamine (16).

On peut donc envisager la séquence selon le schéma 1.

Dans une première série d'essais, nous avons cherché à savoir si l'acide *p*-coumarique provenait de la phénylalanine *via* l'acide cinnamique ou directement de la tyrosine par désamination. Il s'agissait d'abord de vérifier que ces alcaloïdes se formaient encore au moment de la germination. Les résultats obtenus avec la phénylalanine ^{14}C-3 ont été peu encourageants.

$1 \xleftarrow[\mathbf{7}]{H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2} \mathbf{6}$

Schéma 1

Les essais ultérieurs ont été réalisés au moment de la fructification (été 1969). Les deux précurseurs (phénylalanine ^{14}C-3 et tyrosine ^{14}C-3) ont été administrés en solution aqueuse à des tiges du *Lunaria biennis* fraîchement coupées. Dans le cas de la phénylalanine, le taux d'incorporation varie de 0,006 à 0,03 %. L'incorporation de la tyrosine s'est révélée insignifiante.

Ces résultats sont en faveur de la formation de l'acide *p*-coumarique — intermédiaire dans la biosynthèse de la lunarine — par hydroxylation de l'acide cinnamique.

Il était intéressant de connaître si cette hydroxylation induisait ou non une migration intramoléculaire d'hydrogène (« NIH Shift ») [(17), (18), (19)] selon le schéma 2.

Ce type de migration a été mis en évidence dans le règne végétal, l'acide cinnamique et la phénylalanine ayant été les substrats choisis [(20) à (23)].

Cependant, l'hydroxylation catalysée par une peroxydase extraite du Raifort, plante appartenant comme la lunarine à la famille des Crucifères, n'induit pas ce type de migration ([24]).

Schéma 2

Au cours du dernier essai (été 1970), nous avons administré de la phénylalanine doublement marquée [^{14}C-3 et (noyau — 4) ^{3}H] avec un rapport $^{3}H/^{14}C = 10$. Le rapport retrouvé dans la lunarine est de 3,2 : le rapport théorique dans le cas d'une migration totale lors de l'hydroxylation serait de 7,5. La rétention du tritium est donc de 42,6 %. La présence d'une cétone énolisable dans la lunarine peut expliquer un échange partiel du tritium en α du groupement carbonyle au cours de l'extraction de l'alcaloïde.

La dégradation de la lunarine ([2]) qui conduit au composé **8** a permis de s'assurer de la spécificité de l'incorporation, toute l'activité de la lunarine se retrouvant dans le produit de dégradation. Le rapport $^{3}H/^{14}C$ subit une légère diminution [([2]), ([7])] imputable probablement à un faible échange pendant l'hydrogénation catalytique ([25]) qui constitue la première étape de dégradation.

(*) Séance du 28 juin 1971.

([1]) C. Poupat, H.-P. Husson, A. Husson, P. Potier et M.-M. Janot (à paraître).

([2]) C. Poupat. H.-P. Husson, B. C. Das, P. Bladon et P. Potier (à paraître).

([3]) C. Poupat, B. Rodriguez, H.-P. Husson, P. Potier et M.-M. Janot (à paraître).

([4]) P. Potier, J. Le Men, M.-M. Janot, P. Bladon, A. G. Brown et C. S. Wilson, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 293.

([5]) C. Tamura, G. A. Sim, J. A. D. Jeffreys, P. Bladon et G. Ferguson, *Chem. Comm.*, 20, 1965, p. 485.

([6]) J. A. D. Jeffreys et G. Ferguson, *J. Chem. Soc.*, 5 B, 1970, p. 826.

([7]) C. Tamura et G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, 5 B, 1970, p. 991.

([8]) R. Pummerer, D. Melamed et H. Puttfarcken, *Chem. Ber.*, 55 B, 1922, p. 3116; R. Pummerer, H. Puttfarcken et P. Schopflocher, *Chem. Ber.*, 58 B, 1925, p. 1808.

([9]) W. L. Carrick, G. L. Karapinka et G. T. Kwiatowski, *J. Org. Chem.*, 34 (8), 1969, p. 2388.

([10]) W. W. Westerfeld et C. Lowe, *J. Biol. Chem.*, 145, 1942, p. 463.

([11]) A. I. Scott, *Quart. Rev.*, 1965, p. 1-35.

([12]) D. H. Russel, S. M. Snyder et W. J. Medina, *Life Sci.*, 8, (24), 1969, p. 1247 (*C. A.*, 72, 76 183).

([13]) A. Raina, *Acta Chem. Scand.*, 16 (10), 1962, p. 2463; 18 (9), 1964, (p. 2188.

([14]) H. Tabor, S. M. Rosenthal et G. Tabor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2978.

([15]) H. Tabor, S. M. Rosenthal et C. W. Tabor, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 907.

([16]) R. G. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3929.

([17]) G. Guroff, J. W. Daly, D. M. Jerina, J. Renson, B. Witkop et S. Udenfriend, *Science*, 157, 1967, p. 1524.

([18]) D. Jerina, G. Guroff et J. Daly, *Arch. Biochem. Biophys.*, 124, 1968, p. 612; J. Daly, D. Jerina et B. Witkop, *Ibid.*, 128, 1968, p. 517.

([19]) D. M. Jerina, J. W. Daly et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6523.

([20]) M. H. Zenk, *Z. Pflanzenphysiol.*, 57, 1967, p. 477.

([21]) A. Sutter et H. Grisebach, *Phytochemistry*, 8, 1969, p. 101.

([22]) N. Amrhein et M. H. Zenk, *Phytochemistry*, 8, 1969, p. 107.

([23]) L. Nover et M. Luckner, *F. E. B. S. Letters*, 3 (4), 1969, p. 292.

([24]) J. W. Daly et D. M. Jerina, *Biochim. and Biophys. Acta*, 208, 1970, p. 340.

([25]) H. Plieninger, R. Fischer, G. Keilich et H. D. Orth, *Liebigs' Ann. Chem.*, 642, 1961, p. 214.

Institut de Chimie des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactivité de dérivés du cycloarténol comportant une fonction alcool tertiaire en position* 20. Note (*) de M[mes] FRANÇOISE KHUONG-HUU et ARIELLE MILLIET, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La préparation d'un dérivé du cycloarténol comportant une fonction alcool tertiaire en position 20 est décrite. Ce dérivé étant préparé en vue d'une synthèse partielle d'une holothurinogénine, on a examiné les conditions permettant, à partir de cet alcool tertiaire, d'introduire un groupement fonctionnel sur le carbone 18 du stéroïde.

Les holothurinogénines sont des dérivés du triméthyl-4.4'.14 α prégnane-5 α comportant une fonction lactone 18 → 20 et une chaîne latérale en position 20. La synthèse partielle d'une holothurinogénine telle que **1** a été envisagée à partir d'un triterpène tétracyclique facilement accessible, le cycloarténol **2** *a*.

Une première approche a été faite, consistant en l'introduction d'une fonction alcool tertiaire en position 20 dans un dérivé du cycloarténol. L'ozonolyse de l'acétylcycloarténol **2** *b*, conduit à l'acide **3** *a*, $C_{29}H_{46}O_4$, F 215°, $[\alpha]_D + 59°$ ($CHCl_3$), dont l'amide **3** *b*, $C_{29}H_{47}O_3N$, F 272°, $[\alpha]_D + 62°$ [spectre infrarouge, ν (C=O) amide à 1690 à 1660 cm^{-1}, ν (C=O) ester à 1730 et 1260 cm^{-1}] est irradié, selon Barton ([1]), en solution benzénique et en présence de tétracétate de plomb. On isole la lactone **4** ([2]), $C_{29}H_{44}O_4$, F 196° [spectre infrarouge, ν (C=O) lactone à 1750 cm^{-1}] qui, réduite par l'aluminohydrure de lithium conduit au triol **5** *a*, caractérisé sous forme du dérivé O — O'-diacétylé **5** *b*, $C_{31}H_{50}O_5$, F 112°, spectre infrarouge, ν (C=O) ester à 1740 cm^{-1}, RMN ([3]) *AB*, $J = 5$ Hz, à 0,33 et 0,60 (CH_2 du cyclopropane), 4 *s* à 0,83, 0,86, 0,86 et 0,90 (CH_3 18, en 4, 4' et 14 α),

s à 1,16 (CH_3 21), 2 *s* à 2,03 (2 $COCH_3$), *m* à 4,06 (CH_2OR) et *m* à 4,60 (CHOR).

L'étude de la fonctionnalisation du méthyle 18 à partir d'un alcool tertiaire en position 20, dans un stéroïde, a été faite sur l'hydroxy-20 éthyl-20 prégnane-5 α, **6**, $C_{23}H_{40}O$, F 94°. Le traitement de **6**, en solution benzénique, par le tétracétate de plomb, en présence d'iode [4], conduit à la lactone **7**, $C_{23}H_{36}O_2$, F 148°, spectre infrarouge, C=O, 1760 cm^{-1}, RMN, *s* à 0,83 (CH_3 19), *s* à 1,36 (CH_3 21), avec un rendement de 10 %, accompagnée de la prégnane-5 α one-20, **8**, formée par une réaction de fragmentation [5].

6 7 8

9a R=Ac
9b R=H

10

Un traitement identique de l'alcool tertiaire **5** *b*, conduit à un mélange complexe ne renfermant pas de lactone, mais duquel ont été isolés deux produits : la cétone **9** *a*, donnant après saponification la cétone-alcool **9** *b*, $C_{24}H_{38}O_2$, F 216-217°, $[\alpha]_D$ + 107°, spectre infrarouge, C=O à 1710 cm^{-1}, identique à un échantillon préparé à partir de la cycloprotobuxine C [6] et le dérivé **10**, $C_{31}H_{48}O_4$, F 172°, $[\alpha]_D$ + 38°, spectre de masse, $M^+ = 484$, M-15 et M-60, RMN, absence de protons éthyléniques.

Cette réaction, bien que ne conduisant pas à la lactone attendue, constitue une nouvelle voie d'accès à la cyclo-9 β.19 triméthyl-4.4', 14 α hydroxy-3 β prégnane-5 α one-20, à partir du cycloarténol.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) D. H. R. Barton, A. L. J. Beckwith et A. Goosen, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 181.

(2) J. P. Calame, *Thèse*, E. T. H., Zürich, 1965, Prom. n° 3756.

(3) Les spectres de RMN sont mesurés sur « Varian » T-60, les produits étant en solution dans le $CDCl_3$, référence zéro, tétraméthylsilane, déplacements chimiques en parties par million; constantes du couplage en hertz.

(4) K. Heusler, P. Wieland et C. H. Meystre, *Organic Syntheses*, 45, p. 57.

(5) M. Amorosa, L. Caglioti, G. Cainelli, H. Immer, J. Keller, H. Wehrli, M. Lj. Mihailovic, K. Schaffner, D. Arigoni et O. Jeger, *Helv. chim. Acta*, 45, 1962, p. 2674.

(6) F. Khuong-Huu et M. J. Magdeleine, *Ann. pharm. Fr.*, 23, 1970, p. 211.

Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure du boronolide, isolé du* Tetradenia fruticosa *Benth.* (*Labiacées*). Note (*) de Mlle **Nidia C. Franca** et Mme **Judith Polonsky**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Isolement à partir des écorces et des tiges de *Tetradenia fruticosa* (Labiacée) d'un composé cristallisé, F 90°, auquel est donné le nom de boronolide et attribué la structure (I).

Tetradenia fruticosa Benth. est un arbuste de la famille des Labiacées qui pousse à Madagascar où il est connu sous le nom de « Borona » ou « Borondahy ». Cette plante jouit d'une très grande réputation en médecine populaire.

Disposant, grâce à M. P. Boiteau, d'un lot d'écorces et de tiges nous avons entrepris l'étude de leurs constituants.

Dans cette Note, nous décrivons l'isolement et la détermination de la structure (I) d'un nouveau composé cristallisé, appelé *boronolide.*

Les écorces et tiges (500 g), finement broyées et dégraissées par l'éther de pétrole, sont épuisées par lixiviation par du chloroforme. L'extrait chloroformique (19 g) est ensuite déféqué en solution hydroalcoolique par précipitation par l'acétate de plomb et le filtrat épuisé en continu par le chloroforme.

La chromatographie de l'extrait chloroformique (2,8 g) sur acide silicique permet d'isoler 500 mg d'un composé, cristallisant dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole sous forme d'aiguilles incolores, c'est le *boronolide.*

Le boronolide, F 90°, $[\alpha]_D + 25°$ [1] a pour formule brute $C_{18}H_{26}O_8$, comme il ressort de sa composition centésimale et de son spectre de masse [M^+ à *m/e* 370 et ($M^+ + 1$) à *m/e* 371] [2].

Son spectre ultraviolet ne montre pas d'autre absorption que celle en dessous de 220 nm et son spectre infrarouge (nujol) présente une large bande C=O centrée à 1730 cm^{-1}.

Six atomes d'oxygène sont engagés dans trois groupements acétoxy et les deux autres dans une δ-lactone, comme le montrent son spectre de RMN (singulets à 2,08, 2,12 et $2,15.10^{-6}$) [3] et les essais d'hydrolyse alcaline. Il s'agit d'une δ-lactone α, β-insaturée. Le spectre de RMN révèle, en effet, un doublet centré à $\delta = 6,05.10^{-6}$ et un multiplet centré à $\delta = 6,90.10^{-6}$ que l'on peut attribuer aux protons oléfiniques H_2 et H_3, respectivement. La présence d'une double liaison est confirmée par l'hydrogénation catalytique (Pd/charbon). On isole ainsi le dihydro-2.3 boronolide (II), $C_{18}H_{28}O_8$ ($M^+ + 1$ à *m/e* 373), sous forme d'une huile incolore distillant sous 0,03 mm à 150-160° (température du bain d'air), $[\alpha]_D - 10°$ et dont le spectre de RMN ne présente plus les signaux dus aux deux protons oléfiniques.

Les pics observés dans le spectre de masse à *m/e* 273, 242, 201 et 97 peuvent être attribués aux ions formés par la fragmentation de la molécule montrée dans la formule (I) (lignes pointillées). Le spectre de masse du dérivé dihydrogéné (II) présente, entre autres, des pics à *m/e* 273, 244, 201 et 99.

(I) : R = Ac; (III) : R = H

(II) : R = Ac; (IV) : R = H

L'hydrolyse du boronolide (I) et du dihydro-2.3 boronolide (II) par la potasse aqueuse conduit, après acidification, aux composés désacétylés (III), $C_{12}H_{20}O_5$ ($M^+ + 1$ à *m/e* 245), F 99-100°, $[\alpha]_D + 48°$ et (IV), $C_{12}H_{22}O_5$ ($M^+ + 1$ à *m/e* 247), F 94-95°, $[\alpha]_D - 34°$.

Le proton H_5 apparaît dans les spectres de RMN de ces quatre composés sous forme d'un multiplet vers $4{,}5.10^{-6}$. Les signaux dus aux protons H_6, H_7 et H_8 du boronolide (I) et de son dérivé dihydrogéné (II) se trouvent entre 4,8 et $5{,}5.10^{-6}$ alors qu'ils sont déplacés vers des champs plus hauts dans les dérivés désacétylés (III) et (IV) (3,5 à 4.10^{-6}).

L'hydrolyse du dihydro-3.4 boronolide (II) par la potasse méthanolique provoque une méthanolyse du groupement lactonique et conduit au tétrahydroxy-méthylester (V), $C_{13}H_{26}O_6$ ($M^+ + 1$ à *m/e* 279), F 95-97°, $[\alpha]_D - 6°{,}6$.

Son spectre de RMN révèle un singulet à $\delta = 3{,}7.10^{-6}$ dû au groupement méthoxyle et son spectre de masse présente plusieurs pics dus aux ions

(V)

provenant de la perte d'une molécule de méthanol et de plusieurs molécules d'eau à partir de l'ion ($M^+ + 1$) (pics à *m/e* 247, 229, 211 et 193). Le pic de base se trouve à *m/e* 131 et peut être attribué à l'ion $CH_3O\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{OH^{\oplus}}{\|}}{C}H$. On observe également des pics dus aux ions formés par la fragmentation montrée dans la formule (V) : à *m/e* 161, *m/e* 191 et *m/e* 203 (221-18).

$$\text{(lactone)}-CH{=}CH-\underset{OAc}{CH}-CH_2-\underset{OAc}{CH}-\underset{OAc}{CH}-CH_3$$

(VI)

La position relative des groupements fonctionnels du boronolide ressort des données de la spectrométrie de masse et des résultats suivants : le dosage à l'acide periodique du boronolide désacétylé (III) montre la présence de deux groupements α-glycol alors que celui de l'ester méthylique (V) montre la présence de trois groupements α-glycols. De plus, nous avons isolé parmi les produits volatils formés lors de l'oxydation du composé (III) de l'aldéhyde valérianique qui a été caractérisé sous forme de sa dinitro-2.4 phénylhydrazone cristallisée, F 105-106°.

L'ester méthylique (V) est moins lévogyre que la lactone (IV). De plus, le pouvoir rotatoire du dihydro-2.3 boronolide a été mesuré en présence et absence d'alcali; dans ce dernier cas le pouvoir rotatoire se révèle moins lévogyre. D'après la règle de Hudson-Klyne ([4]) on peut en déduire la configuration R pour le carbone 5.

L'ensemble des résultats conduit à proposer la structure (I) pour le boronolide dont la configuration des carbones C-6, C-7 et C-8 reste à déterminer.

Signalons qu'un composé de structure similaire, l'hyptolide (VI), avait été isolé d'une autre Labiacée, l'*Hyptis pectinata* Poit. ([5]).

(*) Séance du 5 juillet 1971.
(1) Tous les pouvoirs rotatoires ont été mesurés en solution éthanolique.
(2) Les spectres de masse ont été mesurés sur un spectromètre de masse MS-9 «A. E. I». et interprétés par M. B. C. Das.
Il est à remarquer que les spectres de masse des dérivés du boronolide ne révèlent pas les ions moléculaires mais des pics correspondant à ces derniers augmentés d'une unité de masse; le boronolide présente un pic M^+ et un pic ($M^+ + 1$), ce dernier étant plus intense.
(3) Les spectres de RMN ont été effectués dans le $CDCl_3$, à 60 Mc, par Mme L. Alais.

(4) W. Klyne, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 1198.
(5) A. J. Birch et D. N. Butler, *J. Chem. Soc.*, London, 1964, p. 4167.

Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Plantes de Nouvelle-Calédonie, VII* [1]. *Diméthoxypicraphylline, un nouvel alcaloïde isolé de* Ochrosia balansæ *Guill.* (*Apocynacées*). Note (*) de MM. **Jean Bruneton**, **Jean-Louis Pousset** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des feuilles d'*Ochrosia balansæ* Guill. a été isolé un nouvel alcaloïde, la diméthoxypicraphylline. Sa structure (Nb-méthyl oxo-3 seco-3, Nb réserpiline), pressentie par examen des données physiques, a été confirmée par corrélation avec l'isoréserpiline et par synthèse partielle à partir de la réserpiline.

Les feuilles d'*Ochrosia balansæ* contiennent 0,5 % d'alcaloïdes totaux constitué par un mélange complexe d'alcaloïdes.

Des chromatographies successives sur colonne de silice et de gel de « Sephadex » ont permis d'isoler à l'état pur un nouvel alcaloïde, I, qui cristallise dans l'éther, F 183-185°, $[\alpha]_D - 50°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), de formule brute $C_{24}H_{30}O_6N_2$, $M^+ = 442$ (spectrométrie de masse).

Son spectre ultraviolet [éthanol, λ (nm), (log ε)] 214 (4,46), 342 (4,20), épaulement vers 240 nm, indique un chromophore d'α-acylindole [2]. Son spectre infrarouge [ν (CO) à 1700 et 1625 cm^{-1}] indique l'enchaînement O=C—C=C—O— [3]. Ceci est précisé par examen du spectre de RMN qui indique l'enchaînement :

$$\mathrm{MeO{-}CO{-}\underset{|}{C}{=}\underset{\underset{\textstyle H}{|}}{C}{-}O{-}\overset{|}{\underset{\underset{\textstyle H}{|}}{C}}{-}CH_3}\ :$$

carbométhoxyle : *s*, $3{,}91.10^{-6}$; proton oléfinique en 17 : *s*, $7{,}45.10^{-6}$; méthyle 18 : *d*, $1{,}30.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz). On note d'autre part les deux méthoxyles en 10 et 11 : *s*, $3{,}91.10^{-6}$ correspondant à 6 protons; les 2 protons benzéniques en 9 et 12 : 2 *s* à 6,76 et $6{,}90.10^{-6}$; le groupement Nb—CH_3 : *s*, $2{,}03.10^{-6}$. On a donc affaire à une structure de type diméthoxy-10.11 picraphylline, ce qui est confirmé par examen du spectre de masse.

Le spectre de masse montre un type de fragmentation semblable à celui observé pour la picraphylline [4]. On trouve en particulier une série de pics identiques, *m/e* 224, 210, 209, impliquant l'hétérocycle oxygéné, et une série de pics simplement décalés de *m/e* + 60, *m/e* 218, 204, 203.

La cyclisation transannulaire $C_3 \rightarrow Nb$ permet de confirmer la structure et de préciser la configuration absolue en C_{15}, C_{18} et C_{20}. La technique utilisée est celle décrite pour le passage picraphylline → tétrahydroalstonine [(4), (5)]. La réduction (MeOH, KBH_4) conduit au mélange des deux alcools épimères en 3, le mélange est salifié sous forme de chlorhydrate et pyrolysé (280°, 0,01 mm de mercure). Le produit huileux obtenu a été identifié à l'isoréserpiline II (spectres infrarouge, de RMN et de masse superposables à ceux d'un échantillon authentique). La configuration de l'alcaloïde I est donc bien celle d'une diméthoxy-10.11 picraphylline, c'est-à-dire 15 α H, 20 α H, 19 β H.

CH_3O 10, CH_3O 11, N, H, CH_3, O, H, 18, CH_3, H, O, CH_3O_2C, 17

I

CH_3O, CH_3O, N, H, N, H, H, CH_3, H, H, O, CH_3O_2C

II

$OCOCH_3$, CH_3O, CH_3O, N, N, H, H, CH_3, H, H, O, CH_3O_2C

IV

CH_3O, CH_3O, N, H, N, H, H, CH_3, H, H, O, CH_3O_2C

III

Pour apporter une preuve supplémentaire, la synthèse partielle à partir de la réserpiline a été réalisée en utilisant une méthode employée pour la synthèse partielle de la dihydroburnamicine (6). La réserpiline III a été transformée en acétoxy-7 indolénine IV par action du tétracétate de plomb. L'ouverture de la liaison entre les cycles C et D est obtenue par ébullition à reflux de l'iodométhylate de l'indolénine dans l'acide acétique aqueux en présence d'acétate de sodium. Après addition d'ammoniaque et extraction, on obtient un mélange complexe duquel le produit attendu a été isolé par chromatographie, mais avec un faible rendement (4 %).

Ce produit a été identifié au produit naturel par comparaison de toutes ses constantes physiques y compris le pouvoir rotatoire.

La même séquence réactionnelle appliquée à l'isoréserpiline n'a pas permis d'obtenir la diméthoxypicraphylline.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) J. BRUNETON et A. CAVÉ, *Phytochemistry* (sous presse).
(2) ELI LILLY, *Catalog of ultraviolet Spectra* (*spectre du* 1-*keto* 6.7-*diméthoxy*-1.2.3.4 *tétrahydrocarbazole*).
(3) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 588.
(4) J. LEVY, G. LEDOUBLE, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1917.
(5) G. LEDOUBLE, *Thèse de Doctorat État* (*Pharmacie*), Paris, 1964.
(6) J. L. DOLBY et S. SAKAI, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 1.

Laboratoire de Matière médicale,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Chaleur de décomposition et limites d'inflammabilité de l'azoture de brome.* Note (*) de Mlle **Gabrielle Dupré**, MM. **Claude Paillard** et **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'azoture de brome a pu être préparé pur à l'état gazeux. On a obtenu son spectre de masse ainsi que sa chaleur de décomposition (-92 ± 2 kcal.mole^{-1}). Les limites d'inflammabilité par étincelle ont été déterminées en fonction de la pression et de la dilution par l'azote et l'argon. Les températures maximales de flamme ont été calculées pour N_3Br pur et dilué.

L'étude des propriétés explosives de N_3Br gazeux se rattache aux travaux effectués précédemment sur les flammes dites de décomposition données par des composés endothermiques tels que ClO_2, HN_3, N_3Cl [(1), (2), (3)]. Le nombre restreint d'espèces chimiques présentes dans ces flammes de décomposition peut faciliter l'étude de leur mécanisme de propagation.

L'azoture de brome a été préparé par différents auteurs par la méthode de Spencer, à l'état gazeux et dilué par de l'azote (4) ou de l'argon (5), ou bien en solution dans le chlorure de méthylène ou le pentane (6). *La préparation de* N_3Br *gazeux à l'état pur* s'est avérée très délicate aussi bien à cause de sa grande explosivité que de ses propriétés corrosives. On a mis au point finalement la technique suivante : de la vapeur de brome est mise au contact, à 20°C, avec de l'azoture de sodium bien sec déposé sur des anneaux de verre à une pression n'excédant pas 30 Torr. Le gaz obtenu pénètre ensuite dans une colonne d'azoture de sodium maintenue à — 18°C environ, où l'excès de brome est piégé. N_3Br est envoyé dans un ballon où il est conservé à 0°C à l'abri de la lumière, à une pression n'excédant pas 25 Torr, pendant quelques heures, sans qu'il y ait décomposition notable.

Le spectre de masse de N_3Br a été obtenu avec un spectromètre de masse «Bendix» à temps de vol (tableau). Afin d'éviter tout contact avec des surfaces métalliques, le produit est directement détendu à partir d'une enceinte de verre dans la source du spectromètre de masse par l'intermédiaire d'un orifice de 18 μ de diamètre percé dans une pellicule en verre de 10 μ d'épaisseur. Le spectre de masse révèle généralement une faible quantité de HN_3 due à une hydrolyse partielle de N_3Br par des traces d'eau.

TABLEAU

Spectre de masse de N_3Br *pur*

Énergie des électrons ionisants : 70 eV; pression dans le tube de vol : 10^{-6} Torr

m/e	Hauteur des pics	Nature des ions	m/e	Hauteur des pics	Nature des ions
14.....	25	$(^{14}N)^+$	61,5...	1,5	$(N_3\,^{81}Br)^{2+}$
28.....	100	$(^{14-14}N_2)^+$	79.....	25	$(^{79}Br)^+$
29.....	1	$(^{14-15}N_2)^+$	81.....	24,5	$(^{81}Br)^+$
39,5...	1	$(^{79}Br)^{2+}$	93.....	65	$(N^{79}Br)^+$
40,5...	1	$(^{81}Br)^{2+}$	95.....	63,5	$(N^{81}Br)^+$
42.....	70	$(^{14-14-14}N_3)^+$	121.....	18	$(N_3\,^{79}Br)^+$
43.....	1,5	$(^{14-14-15}N_3)^+$	123.....	17,6	$(N_3\,^{81}Br)^+$
60,5...	1,5	$(N_3\,^{79}Br)^{2+}$			

La molécule N_3Br est susceptible de se scinder sous l'action du bombardement électronique selon deux processus principaux :

N_3Br → $(NBr)^+$ → N^+ ; Br^+
N_3Br → $(N_2)^+$ → N^+

N_3Br → $(N_3)^+$ → $(N^2)^+$ → N^+ ; N^+
N_3Br → Br^+

En considérant les hauteurs des pics, on peut estimer que la probabilité de rupture est environ deux fois plus importante suivant le premier processus que suivant le second.

La chaleur de décomposition de N_3Br a été déterminée à l'aide d'un calorimètre automatique décrit dans une Note précédente [7]. Le degré de pureté du composé est vérifié par spectrométrie de masse. L'augmentation de pression après explosion est mesurée pour chaque préparation à l'aide d'un manomètre dont le mercure est protégé par une garde d'huile anticorrosive. L'analyse des produits de réaction révèle la présence d'azote et de brome ainsi que de HBr lorsque la quantité de HN_3 est notable. N_3Br est introduit dans la chambre d'explosion du calorimètre, à une pression d'environ 20 Torr. L'inflammation est déclenchée par une étincelle électrique entre deux électrodes en tungstène, enrobées de verre, car N_3Br est susceptible de réagir avec le bromure de tungstène, préalablement formé lors d'une décomposition précédente pour donner WN_3Br_5 [8]. 40 cycles sont effectués pour chaque expérience à raison d'une explosion toutes les 2 mn. L'élévation de température est comparée directement à

celle obtenue dans les mêmes conditions de pression initiale avec HN_3 dont la chaleur de décomposition est connue avec précision [9] : $\Delta H^0_{298} = -71{,}66$ kcal.mole^{-1}. La variation d'enthalpie de la décomposition explosive de N_3Br suivant la réaction

$$N_3Br\,(g) \rightarrow 3/2\,N_2\,(g) + 1/2\,Br_2\,(g) \qquad (298\text{ K})$$

est égale à -92 ± 2 kcal.mole^{-1}. A partir de l'enthalpie de formation de N_3 et des énergies de liaison N—Cl et N—Br [10] on calcule une enthalpie de formation de N_3Br comprise entre 92 et 94 kcal.mole^{-1}, en admettant une énergie de résonance identique à celle de N_3Cl.

La forte endothermicité du composé permet d'expliquer que le gaz est susceptible d'exploser à une pression inférieure à 1 Torr et ne peut être condensé, pur, sans exploser. *Les limites d'inflammabilité de* N_3Br *dilué* par l'argon et l'azote ont été déterminées dans un ballon de 0,5 l, muni d'électrodes de tungstène enrobées de verre. L'inflammation est produite au centre du ballon par le train d'étincelles d'une bobine d'induction. Par exemple à 200 Torr, l'explosion a lieu pour une pression partielle de N_3Br de 8 Torr avec Ar et de 12 Torr avec N_2. La connaissance de la chaleur de décomposition de l'azoture de brome a permis de calculer les températures maximales de flamme en fonction de la dilution par différents diluants à l'aide d'un programme de calcul sur ordinateur et en utilisant les données thermodynamiques des tables de Janaf [11]. La température maximale de la flamme de N_3Br pur est très élevée (4 013 et 4 071 K pour des pressions initiales respectives de 20 et 100 Torr). En milieu très dilué, au voisinage de la limite de propagation de la flamme, les températures sont inférieures à 1000 K et varient peu avec la nature du diluant (Ar, N_2 ou Br_2). En comparant les résultats obtenus sur les limites d'inflammabilité de plusieurs composés endothermiques, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur de l'énergie globale d'activation E de la réaction de décomposition de N_3Br [3]. En supposant que la vitesse fondamentale de déflagration V_f tend vers une même limite non nulle pour des composés de propriétés assez voisines, on aboutit, en appliquant la théorie de Semenov [12], à la relation approchée :

$$V_f \simeq \left[k \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right)\right]^{\frac{1}{2}} = \text{Cte}$$

(K représente un terme fonction de divers paramètres physicochimiques du milieu où se propage la flamme, T_f la température de la flamme à la limite et R la constante des gaz parfaits). En considérant que le terme exponentiel est prépondérant, on obtient une relation de proportionnalité entre l'énergie d'activation et la température de flamme aux limites de propagation :

$$E \simeq \alpha\, T_f.$$

En prenant les valeurs de R et T_f précédemment déterminées pour HN_3 (²) on en déduit $\alpha = 15$ cal.K^{-1}.mole^{-1}. En adoptant cette valeur de α, on obtient une énergie globale d'activation un peu inférieure à 15 kcal.mole^{-1} pour la réaction de décomposition explosive de N_3Br. En se référant à ClO_2 (¹), on obtient une énergie d'activation proche de 18 kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(¹) M. Ben Caïd, *Thèse*, Paris, 1966.
(²) H. Hajal, *Thèse*, Paris, 1965.
(³) C. Paillard, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1967.
(⁴) A. Spencer, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 216.
(⁵) T. C. Clark et M. A. A. Clyne, *J. Chem. Phys.*, 51, (7), 1969, p. 2885.
(⁶) A. Hassner et F. Boerwinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, (1), 1968, p. 216.
(⁷) C. Paillard, R. Moreau et J. Combourieu, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1721.
(⁸) K. Dehnicke, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, (3), 1967, p. 240.
(⁹) P. Gray et T. C. Waddington, *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, 1956, p. 106.
(¹⁰) T. C. Clark et M. A. A. Clyne, *Trans. Faraday Soc.*, 66, (4), 1970, p. 877.
(¹¹) *JANAF thermochemical tables*, D. R. Stull et al. Dow Chemical Company Midland, Michigan, 1965.
(¹²) N. N. Semenov, *N. A. C. A. Tech. Memo.*, Washington, 1942, p. 1026.

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes températures,
C. N. R. S.,
et Faculté des Sciences d'Orléans,
45-Orléans-02, Loiret.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de nouveaux monomères dans la série du styrène et de l'anéthole.* Note (*) de Mlle **Françoise Barre** et M. **Ernest Maréchal**, transmise par M. Georges Champetier.

Le méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène et le tétraméthyl-2.3.5.6 anéthole ont été synthétisés en vue d'étudier leur polymérisation.

Les méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène et le tétraméthyl-2.3.5.6 anéthole ont été préparés selon la méthode décrite par le schéma réactionnel ci-dessous dans lequel, pour alléger l'écriture, nous avons remplacé les groupes méthyle par des segments de droite :

HO—C₆(CH₃)₄ (A) $\xrightarrow{SO_4(CH_3)_2}$ CH_3O—C₆(CH₃)₄ (B)

$\xrightarrow{RCOCl}$ CH_3O—C₆(CH₃)₄—C(=O)—R (C)

$\xrightarrow{\text{Réduction}}$ CH_3O—C₆(CH₃)₄—CH(OH)—R (D)

$\xrightarrow{-H_2O}$ (E) { CH_3O—C₆(CH₃)₄—CH=CH—CH_3 R = C_2H_5 ; CH_3O—C₆(CH₃)₄—CH=CH_2 R = CH_3 }

Le méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 benzène (B) a été préparé par la méthode de Wilkinson [1] légèrement modifiée.

Les cétones (C) ont été obtenues par action du chlorure d'acide correspondant sur (B), le tétrachlorure de titane étant utilisé comme catalyseur et le chlorure de méthylène comme solvant. Elles ont été réduites en alcool (D) par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans l'éther. La déshydratation de (D) en carbure (E) a été faite par action du sulfate de magnésium anhydre. Dans le cas où R = C_2H_5 le carbure obtenu a dû être purifié par chromatographie en phase gazeuse.

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS.

Composé B : $C_{11}H_{16}O$, Rdt 90 %, paillettes blanches brillantes (méthanol), F 63-64°.

Composé C : R = C_2H_5 ; $C_{14}H_{20}O_2$, Rdt 70 %, poudre blanche (méthanol), F 100° ;

— R = CH_3 ; $C_{13}H_{18}O_2$, Rdt 85 %, poudre blanche (méthanol), F 115°.

Composé D : R = C_2H_5 ; $C_{14}H_{22}O_2$, Rdt 80 %, poudre blanche (éther de pétrole), F 82-83° ;

— R = CH_3 ; $C_{13}H_{20}O_2$, Rdt 90 %, poudre blanche (éther de pétrole), F 94°.

Composé E : R = C_2H_5 ; $C_{14}H_{20}O$, Rdt 20 %, paillettes blanches (chromatographie), F 74° ;

— R = CH_3 ; $C_{13}H_{18}O$, Rdt 50-60 %, solide blanc (distillation $É_1$ 108-110°), F 70-71°.

Les principales caractéristiques des spectres de résonance magnétique nucléaire de ces composés sont décrites ci-dessous. Le tétraméthyl silane est pris comme référence interne et les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million :

Composé A : CH_3 sur le noyau (2,03 et 2,17) ; proton du OH (4,60) ; proton aromatique (6,58).

Composé B (CH_3 méthoxylique (3,65) ; CH_3 sur le noyau (2,18) ; proton aromatique (6,75).

Composé C : R = C_2H_5 : CH_3 méthoxylique (3,65) ; CH_2 (2,70), ces protons sont couplés avec ceux du CH_3 en α (J = 7 Hz) ; CH_3 situés sur le noyau aux positions 3 et 5 (2,07) ; CH_3 en 2 et 6 (2,17) ; CH_3 en α du CH_2 (1,18) triplet par suite de la conjugaison avec les protons du CH_2 (J = 7 Hz) ;

— R = CH_3 : CH_3 méthoxylique (3,53) ; méthyle en α du carbonyle (2,40) ; CH_3 situés sur le noyau aux positions 2 et 6 (2,18) ; CH_3 situés sur le noyau aux positions 3 et 5 (2,1).

Composé D : R = C_2H_5 : CH_3 méthoxylique (3,52) ; CH_3 situés aux positions 2 et 6 du noyau (2,28) ; CH_3 situés aux positions 3 et 5 du noyau (2,17) ; protons méthyléniques (1,9) multiplet ; CH_3 en α du CH_2 voisin (J = 7 Hz) ; proton du groupe hydroxy (2,10) ;

— R = CH_3 : proton tertiaire porté par le carbone sur lequel est fixé le groupe OH (5,4) quadruplet dû au couplage avec les protons du méthyle en α (J = 7 Hz) ; CH_3 méthoxylique (3,58) ; CH_3 situés aux positions 2 et 6 du noyau (2,28) ; CH_3 situés aux positions 3 et 5 du noyau (2,15) ; proton du groupe hydroxy (2,10) ; CH_3 en α du OH (1,5) doublet par suite du couplage avec le proton en α (J = 7 Hz).

Composé E : R = C_2H_5 : CH_3 en α de la double liaison (1,88) quadruplet, car ces protons sont couplés avec les deux protons éthyléniques (J_1 = 2 Hz ; J_2 = 6,5 Hz) ; CH_3 situés sur le noyau (2,18) avec deux bandes de rotation

(1,75 et 2,55); CH_3 méthoxylique (3,62) avec deux bandes de rotation (3,25 et 4,05); proton éthylénique en β (5,45), le signal se présente sous forme de deux quadruplets dus au couplage avec les protons du CH_3 et le proton éthylénique en α ($J_{H-CH_3} = 6,5$ Hz et $J_{H-H} = 16$ Hz), cette constante de 16 Hz permet de supposer que les deux protons sont en position *trans*; proton éthylénique en α (6,3) : 2 doublets mal résolus;

— $R = CH_3$: CH_3 méthoxylique (3,52); méthyles situés sur le noyau (2,18) ; proton éthylénique en α (6,68) par suite du couplage avec les deux protons éthyléniques en β il se présente sous forme d'un quadruplet [$J_1 = 11$ Hz (*cis*); $J_2 = 17,5$ Hz (*trans*)].

Protons éthyléniques en β (4,65 à 4,85) multiplet, ces deux protons sont couplés entre eux et la constante de couplage vaut 2,5 Hz, ce qui tend à prouver que la double liaison est très peu conjuguée avec le noyau par suite de l'encombrement stérique en ortho.

En ce qui concerne les spectres d'absorption infrarouge la bande due au $>C=O$ apparaît pour les deux cétones à 1 700 cm^{-1} et celle due au OH à 3 440 cm^{-1} (OH lié) dans le cas où $R = CH_3$ et à 3 480 cm^{-1} (bande fine) dans le cas où $R = C_2H_5$.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) J. H. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 626.

I. N. S. de Chimie industrielle,
et
Institut Scientifique de Haute Normandie,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Sur la cinétique et l'équilibre de formation et de dissociation du μ-cyano-décacyanodiferrate* (III). Note (*) de Mme **Jacqueline Duplessis-Legros** et M. **Guy Emschwiller**, transmise par M. Georges Champetier.

La constante d'équilibre et les constantes de vitesse des deux réactions inverses ont été déterminées pour divers pH et températures. C'est la forme acide $Fe(CN)_5(H_2O)^{2-}$ qui réagit sur $Fe(CN)_6^{3-}$, tandis que la forme basique $Fe(CN)_5(HO)^{3-}$ est sans action (pK = 8). La réaction inverse impliquerait la formation transitoire du complexe activé $Fe_2(CN)_{11}(H_2O)^{5-}$ doué lui aussi de propriétés acidobasiques avec le même pK.

La formation de μ-cyano-décacyanodiferrate (III) a été précédemment reconnue, soit par introduction d'aquopentacyanoferrate (III) de sodium dans de l'hexacyanoferrate (III) de potassium en excès [(1), (2)], soit lors de la photolyse des solutions d'hexacyanoferrate (III) de potassium [(2), (3)]. Elle se manifeste par l'apparition de bandes d'absorption nouvelles, une très large, dont le maximum est situé vers 560 nm, et une seconde, étroite, vers 470 nm, mais plus ou moins masquée par la précédente et par l'absorption propre de l'hexacyanoferrate (III).

Quand on traite l'aquopentacyanoferrate (III) par l'hexacyanoferrate (III), l'intensité des bandes nouvelles va croissant au cours du temps pour tendre vers une limite, de sorte qu'il est manifeste que la réaction de production du complexe binucléaire aboutit à un équilibre :

$$\text{(I)} \qquad Fe(CN)_5(H_2O)^{2-} + Fe(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Fe_2(CN)_{11}^{5-} + H_2O.$$

La cinétique a été suivie par dosage spectrométrique du diferrate, en mesurant l'intensité de l'absorption pour 560 nm.

Il a été nécessaire de déterminer, au préalable, la valeur du coefficient d'extinction du complexe binucléaire pour la radiation 560 nm, en opérant comme suit. Les essais photochimiques effectués sur des solutions d'hexacyanoferrate (III) de concentrations différentes, soumises à des irradiations d'égales durées et sous absorption totale de la radiation 366 nm, conduisent à l'obtention de solutions qui donnent avec le nitrosobenzène les mêmes résultats colorimétriques, mais dont l'absorption à 560 nm est d'autant plus grande que la concentration de l'hexacyanoferrate est plus forte. Ce résultat s'interprète en admettant une combinaison partielle de l'aquopentacyanoferrate et de l'hexacyanoferrate présent en grand excès, conformément à l'équation de réaction (I). Soit c la concentration de l'hexacyanoferrate irradié, x la concentration globale du pentacyanure formé, α la fraction associée à l'hexacyanoferrate; l'application de la loi d'action de masse, rapportée aux concentrations, conduit à la constance du rapport $\alpha/c(1-\alpha)$. α a été évalué en comparant les densités optiques A_1 et A_2 mesurées pour des solutions de concentrations c_1 et c_2 sous l'épaisseur l. La résolution du système d'équations

$$\frac{\alpha_1}{c_1(1-\alpha_1)} = \frac{\alpha_2}{c_2(1-\alpha_2)}, \qquad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

permet de calculer α_1 et α_2. On en déduit la valeur du coefficient d'extinction ε cherché au moyen de

$$A_1 = \varepsilon\, \alpha_1\, x\, l \qquad \text{ou de} \qquad A_2 = \varepsilon\, \alpha_2\, x\, l,$$

x étant connu par le dosage colorimétrique au nitrosobenzène. Pour des valeurs de c égales à 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 M, il a été ainsi calculé pour ε : 2 870, 2 640, 2 640, 2 670 et 2 680, soit en moyenne 2 700 $cm^{-1}.mol^{-1}$.

Des solutions diluées d'aquopentacyanoferrate (III) ont été obtenues à peu près exemptes du complexe binucléaire di-μ-cyano-octacyanodiferrate (III) [(1), (2)] par addition d'une faible quantité de soude. Mises en présence d'hexacyanoferrate (III) en excès, elles se colorent progressivement en violet et le développement de la bande à 560 nm a été suivi spectrométriquement au cours du temps. Il a été ainsi possible de déterminer tout à la fois les valeurs de la constante de vitesse k_1 de la réaction de formation du complexe binucléaire, de la constante d'équilibre K et, par suite, de la constante de vitesse k_2 de la réaction inverse de dissociation du complexe binucléaire. Les essais ont été effectués en milieux tamponnés de différents pH à diverses températures.

Une première série d'essais a été réalisée à la température de 30°C dans des milieux tamponnés de pH compris entre 5,9 et 9,8. Il a été fait appel à des tampons aux phosphates ou au borate et les résultats se sont révélés indépendants de la nature et de la quantité de tampon; l'emploi de citrates est à proscrire. La concentration de l'aquopentacyanoferrate (III) a été $0{,}8.10^{-3}$ M et celle de l'hexacyanoferrate (III) 10^{-1} M. La teneur en pentacyanure global est demeurée constante au cours des essais, de telle sorte qu'il n'y a pas eu à se soucier de son éventuelle décomposition.

La réaction de formation du complexe binucléaire apparaît bien d'ordre un par rapport à l'aquopentacyanoferrate; elle n'est pas gênée au début par la réaction inverse de dissociation du diferrate, de sorte que la valeur de k_1 peut être aisément atteinte. Le tableau qui suit relate l'ensemble des résultats obtenus aux différents pH en ce qui concerne les valeurs de k_1, K et k_2, ainsi que les teneurs en forme acide auxquelles il est fait allusion ci-dessous.

pH	k_1 (h^{-1} mol^{-1})	K (mol^{-1})	k_2 (h^{-1})	Teneur % en forme acide
5,9.......	1,10	11,6	0,094	99,7
7,38......	0,86	9,8	0,088	80,7
7,73......	0,79	9,8	0,076	65
8,04......	0,50	8,45	0,059	48
8,23......	0,40	7,2	0,055	37
8,6.......	0,195	5,7	0,034	20
9,0.......	0,10	3,4	0,029	9
9,8.......	0,03	0,8	0,037	1,6

L'influence du pH sur la constante de vitesse k_1 doit être attribuée au fait que l'aquopentacyanoferrate (III) existe sous deux formes, une forme acide $Fe(CN)_5(H_2O)^{2-}$ et une forme basique $Fe(CN)_5(HO)^{3-}$, la première seule étant susceptible de réagir sur l'hexacyanoferrate (III) pour

produire le complexe binucléaire. L'existence de ces deux formes a été établie en traitant une solution d'aquopentacyanoferrate (III) légèrement alcaline par une solution d'acide chlorhydrique; on constate alors que les variations de pH correspondent bien à celles d'une réaction d'acido-basicité et que le pK est égal à 8. Admettant une telle valeur pour le pK, on calcule les teneurs en forme acide qui sont rapportées dans le tableau ci-dessus; elles varient bien parallèlement avec les valeurs trouvées pour la constante de vitesse k_1. Les deux formes se distinguent aussi quelque peu par leurs spectres d'absorption; on retrouve dans les deux cas la bande à 398 nm [([1]), ([2])], mais le coefficient d'extinction est environ deux fois plus grand pour la forme basique que pour la forme acide.

Une influence du pH se manifeste aussi sur la constante de vitesse k_2 de la réaction inverse de dissociation du complexe binucléaire qui réagit sur l'eau de 2,5 à 3 fois plus vite au pH 5,9 qu'au pH 9,8. Ce résultat peut être interprété en supposant que le diferrate donnerait transitoirement avec l'eau le complexe activé $Fe_2(CN)_{11}(H_2O)^{5-}$ doué lui aussi de propriétés acidobasiques et susceptible d'exister également sous la forme $Fe_2(CN)_{11}(HO)^{6-}$. Ici encore, le pK serait de l'ordre de 8, et la forme acide se transformerait donc de 2,5 à 3 fois plus vite que la forme basique.

Des expériences ont porté sur des concentrations différentes de l'hexacyanoferrate (III); elles ont conduit toujours à des valeurs du même ordre de grandeur pour les constantes de vitesse et d'équilibre. C'est ainsi que, pour une concentration d'hexacyanoferrate (III) égale à 0,2 M et une concentration d'aquopentacyanoferrate (III) maintenue à $0,8.10^{-3}$M, au pH 8,6, on calcule pour k_1 0,163 $h^{-1}.mol^{-1}$, au lieu de 0,195, et pour K, 5,2 mol^{-1}, au lieu de 5,7. Ces écarts sont normalement attribuables au fait qu'on raisonne sur les concentrations et non sur les activités.

L'influence de la température a été examinée entre 15 et 35°C aux pH 5,9 et 7,73. On calcule pour l'énergie d'activation de la réaction de formation du diferrate 16 $kcal.mol^{-1}$ environ pour le pH 5,9, 17 à 18 $kcal.mol^{-1}$ pour le pH 7,73. La constante d'équilibre ne varie pratiquement pas avec la température, de sorte que la réaction I doit être considérée comme athermique.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

([1]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 962.

([2]) G. Emschwiller, *Nature et propriétés des liaisons de coordination*, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, Colloque n° 191, 1970, p. 307.

([3]) J. Duplessis-Legros, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1758.

Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure
de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude de la structure de l'orthovanadate de lanthane.* Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mme **Françoise Madaule-Aubry**, M. **René Mahé** et Mlle **Christiane Boursier**, présentée par M. Paul Bastien.

La série des orthovanadates de terres rares a fait l'objet de différentes études d'ordre structural. Milligan et coll. [(1), (2)] attribuent la structure de type zircon aux composés de la série TVO_4 (où T est une des terres rares de Ce à Lu).

Par contre, $LaVO_4$ dont la structure a pu être rattachée au type monazite (3) n'avait pas jusqu'alors donné lieu à une détermination directe de structure par diffraction de rayons X sur monocristaux; c'est ce que nous proposons ici.

Les monocristaux de $LaVO_4$ ont été préparés à partir du pentoxyde de vanadium et du sesquioxyde de lanthane (purs à 99,9 %) par voie sèche suivant la réaction

$$V_2O_5 + La_2O_3 \rightarrow 2\,LaVO_4.$$

En fait, nous avons opéré avec un excès de V_2O_5 (dans les proportions $La_2O_3/4\,V_2O_5$) qui joue un rôle de fondant vis-à-vis de $LaVO_4$ formé. La préparation de $LaVO_4$ est possible dans ces conditions, puisqu'il n'existe pas d'autres composés définis dans le domaine $0 < La_2O_3/V_2O_5 < 1$ du du diagramme binaire La_2O_3-V_2O_5 comme cela a été montré par ailleurs (4). Les échantillons sont chauffés pendant 5 h à 1 100°C en creuset de platine à l'air, après refroidissement l'excès de V_2O_5 est éliminé par dissolution dans NH_4OH.

Le diagramme Debye-Scherrer de la phase pure $LaVO_4$ (4) nous a permis d'affiner les paramètres de la maille monoclinique grâce à un programme procédant par une méthode de moindres carrés. Les cristaux obtenus se présentent sous forme de fines aiguilles transparentes; par rotation autour de la direction d'allongement [001] les clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession ont été enregistrés en utilisant la radiation K_α du molybdène de manière à limiter les effets d'absorption ($\mu = 148,4$ cm^{-1} pour $\lambda\ K_\alpha$ du molybdène).

L'étude des clichés de Weissenberg et de précession a permis de déterminer les lois d'extinction systématique : $h + l = 2\,n + 1$ pour $h0l$ et $k = 2\,n + 1$ pour $0k0$, ce qui caractérise le groupe monoclinique P $2_1/n$. Les changements d'axes : $\vec{A} = -\vec{c}$, $\vec{B} = \vec{b}$ et $\vec{C} = \vec{a} + \vec{c}$ permettent de définir une maille $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ appartenant au froupe spatial P $2_1/c$ des *Tables internationales* (5).

La mesure de la densité de $LaVO_4$ par picnométrie, $d_{mes} = 5,03$ correspond à l'existence de quatre groupements formulaires par maille ($d_{th} = 5,07$).

La détermination de la structure proprement dite est basée sur l'enregistrement des réflexions des clichés de Weissenberg; les intensités sont

corrigées des effets de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Cette dernière correction a été réalisée en assimilant le monocristal à un cylindre de rayon $1{,}35.10^{-2}$ cm [6].

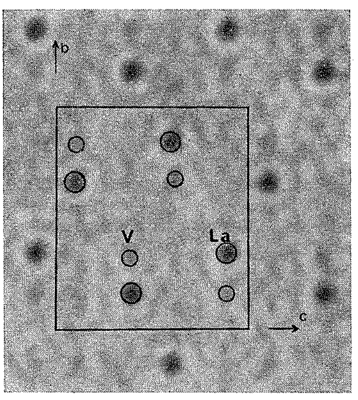


Fig. 1. — Projection de la fonction de densité électronique parallèlement à $\vec{a}$.

Les atomes de lanthane et de vanadium ont été localisés par l'interprétation des photosommes suivantes :

— *la projection de la fonction de Patterson parallèlement à* $\vec{c}$ a mis en évidence les pics La-La, il en est résulté la détermination des coordonnées x, y du lanthane dans la maille;

TABLEAU

Paramètres de la maille, coordonnées atomiques (en fraction de bord de maille) et facteurs moyens d'agitation thermique isotrope (B) *de* $LaVO_4$

(Les écarts types figurent entre parenthèses)

$a = 7{,}038$ (0,003) Å, $b = 7{,}269$ (0,004) Å, $c = 6{,}719$ (0,003) Å,
$\beta = 104°91$ (0,04)°

Groupe spatial P $2_1/n$

(x, y, z); (x, y, z); $(x + 1/2, 1/2 - y, 1/2 + z)$; $(1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z)$.

	x	y	z	B (Å²)
La............	0,2234	0,1572	0,3957	0,20
	(0,0002)	(0,0002)	(0,0005)	(0,01)
V............	0,2016	0,1648	0,888	0,07
	(0,0006)	(0,0005)	(0,002)	(0,03)
O×1..........	0,245	0,967	0 ,048	2,9
	(0,006)	(0,006)	(0,009)	(0,6)
O×2..........	0,109	0,349	0,997	0,9
	(0,003)	(0,007)	(0,006)	(0,3)
O×3..........	0,384	0,222	0,780	0,5
	(0,002)	(0,002)	(0,006)	(0,2)
O×4..........	0,017	0,108	0,681	0,8
	(0,003)	(0,003)	(0,007)	(0,3)

— *la projection de la fonction de Patterson parallèlement à* $\vec{b}$ a fait apparaître des pics d'intensité voisine qui ont pu être attribués à des vecteurs La-La et La-V superposés, ce qui nous a amenés à préciser le cote z du lanthane et les coordonnées x, z du vanadium;

— *la projection de la fonction de densité électronique parallèlement à* $\vec{c}$ ne contenait pas de pics attribuables aux atomes de vanadium. il en a été déduit que les atomes de lanthane et de vanadium possédaient des coordonnées x, y très voisines;

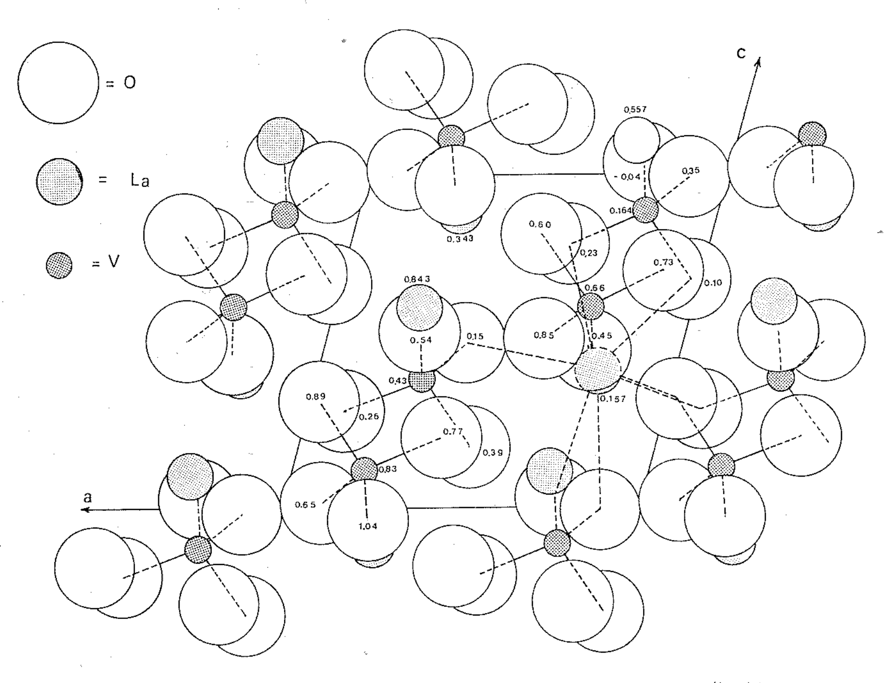


Fig. 2. — Projection de la structure de $LaVO_4$ sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.

— *la projection de la fonction de densité électronique parallèlement à* $\vec{a}$ a confirmé ces derniers résultats; en effet, nous voyons sur la figure 1 que les atomes de lanthane et de vanadium qui ont sensiblement les mêmes coordonnées suivant $\vec{b}$ sont situés à des cotes différant approximativement d'un demi-bord de maille suivant $\vec{c}$.

Plusieurs séries de cycles d'affinement des coordonnées atomiques, des facteurs d'échelle et des facteurs d'agitation thermique isotrope ont été réalisées en utilisant le programme de Busing et Lévy [7] sur « IBM » 360. Le facteur de reliabilité $\left(R = \sum | F_c | - | F_0 | / \sum | F_0 |\right)$ a finalement convergé vers 0,15 pour l'ensemble des paramètres récapitulés dans le tableau.

Comme pour tous les orthovanadates connus, le vanadium se trouve au centre d'un tétraèdre d'oxygène sensiblement régulier : les distances vanadium-oxygène sont comprises entre 1,68 et 1,78 Å. Chaque atome de lanthane est entouré de 8 oxygènes qui forment un polyèdre irrégulier : les distances lanthane-oxygène qui sont comprises entre 2,22 et 2,95 Å sont comparables à celles observées dans la structure de La_2O_3 ([8]).

La détermination directe de la structure de l'orthovanadate de lanthane permet donc de classer ce composé dans le groupe de la monazite auquel appartiennent quelques orthophosphates de terres rares ([3]). Parmi ceux-ci $CePO_4$ décrit par M. P. Kokkoros ([9]) offre une grande similitude avec la structure de $LaVO_4$ ici déterminée.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

([1]) W. O. Milligan, L. Merten-Watt et H. Rachford, *J. Phys. Chem.*, 53, 1949, p. 227.
([2]) W. O. Milligan et L. W. Vernon, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 145-148.
([3]) H. Schwartz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 323, 1963, p. 44.
([4]) H. Brusset, F. Madaule-Aubry, B. Blanck, J.-P. Glaziou et J. P. Laude (sous presse).
([5]) *International Tables for Crystallography*, The Kynock Press, Birmingham, 1, 1955.
([6]) *International Tables for Crystallography*, The Kynock Press, Birmingham, 2, 1959.
([7]) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, O. R.N.R.I.M. 305, 1962, Cont. W. 7405.
([8]) L. Pauling, *Z. Krist.*, 69, 1929, p. 415.
([9]) M. P. Kokkoros, *Praktika, Acad. Athens*, 17, 1942, p. 163.

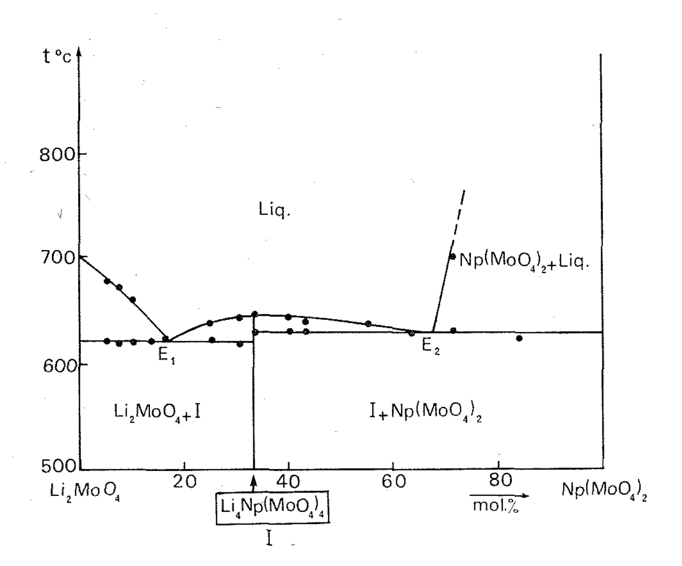
École Centrale des Arts et Manufactures,
Institut de Chimie,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau composé du neptunium de type scheelite :* $Li_4Np(MoO_4)_4$. Note (*) de Mme **Monique Pagès** et M. **William Freundlich**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système $Np(MoO_4)_2$-Li_2MoO_4 a permis d'identifier un nouveau composé du neptunium IV : $Li_4Np(MoO_4)_4$ présentant une surstructure de la scheelite et isotype de $Na_4Np(MoO_4)_4$. Ce composé est à fusion congruente (647°C).

Au cours d'une étude antérieure [1] nous avons mis en évidence deux composés $Na_4Np(MoO_4)_4$ et $Na_2Np(MoO_4)_3$, isotypes des phases correspondantes du thorium (tableau II).

Les résultats présentés ici concernent le système molybdate du neptunium-molybdate de lithium.



Les deux méthodes utilisées : microanalyse thermique différentielle et diffraction des rayons X ont été décrites précédemment [1].

Par réactions dans l'état solide, nous avons mis en évidence une phase ternaire : le molybdate $Li_4Np(MoO_4)_4$.

Le diagramme d'équilibre (*fig.*) présente deux invariants des eutectiques E_1 et E_2.

	E_1	E_2
t°C	620	635
Moles $Np(MoO_4)_2$ (%)	17	67,5

Le composé $Li_4(NpMoO_4)_4$ est à fusion congruente, F 647°C. Son spectre de poudre (tableau I) s'indexe par isotypie avec celui de $Na_4Np(MoO_4)_4$ dans le système quadratique : $a = 11,105$ Å et $c = 10,648$ Å.

TABLEAU I

$Li_4Np(MoO_4)_4$

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{rel}	*h k l*	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{rel}
1 0 1.......	7,69	7,686	TF	3 2 3........	2,328	2,326	f
2 0 0.......	5,55	5,552	f	4 2 2........	2,254	2,250	f
2 1 1.......	4,50	4,501	F	5 0 1........	2,174	2,174	tf
2 2 0.......	3,93	3,926	tf	4 1 3........	2,144	2,146	tf
2 0 2.......	3,84	3,843	f	3 1 4........	2,12	2,121	tf
3 0 1.......	3,50	3,496	m	5 2 1........	2,025	2,024	f
1 0 3.......	3,38	3,381	m	5 1 2........	2,017	2,016	f
3 2 1.......	2,964	2,959	f	4 4 0........	1,963	1,963	tf
3 1 2.......	2,930	2,931	TF	2 1 5........	1,957	1,957	f
2 1 3.......	2,885	2,888	f	5 2 2........	1,922	1,923	f
4 1 0.......	2,700	2,693	m	4 3 3........	1,881	1,883	f
0 0 4.......	2,662	2,662	f	3 0 5........	1,846	1,846	f
4 1 1.......	2,612	2,611	m	6 1 1........	1,800	1,799	f
3 0 3.......	2,561	2,562	tf	5 2 3........	1,785	1,783	f
4 2 0.......	2,485	2,483	m	6 2 0........	1,757	1,756	m
2 0 4.......	2,402	2,400	f	5 4 1........	1,711	1,712	f
2 1 4.......	2,348	2,346	f	5 2 4........	1,632	1,630	m

Notons qu'il n'existe pas de composé correspondant à $Li_4Np(MoO_4)_4$ dans le système molybdate de lithium-molybdate de thorium. Par contre, la formation d'une phase cubique Li_2MoO_4, $4\,ThMo_2O_8$ a été signalée [2]. On trouve donc ici une différentiation intéressante entre les deux cations Np^{4+} et Th^{4+}.

TABLEAU II

Phase	Paramètres a (Å)	Paramètres c (Å)	c/a	Structure
$Na_4Th(MoO_4)_4$.....	11,39	11,94	1,048	Surstructure scheelite [2]
$Na_4Np(MoO_4)_4$.....	11,240	11,800	1,050	» » [1]
$Na_2Th(MoO_4)_3$.....	5,293	11,580	2,188	Scheelite [2]
$Na_2Np(MoO_4)_3$.....	5,224	11,420	2,186	» [1]
$Li_4Np(MoO_4)_4$......	11,105	10,648	0,959	Surstructure scheelite

Les données cristallographiques des différentes phases de type scheelite mentionnées dans cette Note sont résumées dans le tableau II.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) W. FREUNDLICH et M. PAGÈS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 44.

(2) V. K. TRUNOV et N. N. BUSNEV, *Radiokhimija*, 11, n° 2, 1969, p. 245.

Institut du Radium,
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e
et
Laboratoire de Chimie minérale E. R. 9,
C. N. R. S.,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de l'oxyapatite phosphocalcique*. Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition sous vide vers 1 000°C de l'apatite phosphocalcique carbonatée de type A donne très certainement naissance à l'oxyapatite. Cette apatite se réhydrate très partiellement sous vide quand la température s'abaisse : on obtient finalement une apatite stable à l'air de formule

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}O_{0,75}\square_{0,75}.$$

Cette phase se forme également à partir de l'hydroxyapatite phosphocalcique.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude d'apatites dont les tunnels contiennent des ions $O^{=}$ [(1) à (16)]. En fait, des oxyapatites :

$$Me_{10}(PO_4)_6O, \quad \text{avec} \quad Me = Pb^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}$$

ont été décrites par plusieurs auteurs [(7), (8), (9), (10), (12), (16)], mais leur existence a fait l'objet de nombreuses controverses et n'est pas établie avec certitude [(13), (14)]. Par contre, l'oxyapatite phosphocalcique n'a pas été obtenue.

Nous nous proposons dans cette Note de préciser les conditions de formation de l'oxyapatite phosphocalcique et d'étudier une solution solide entre l'oxyapatite et l'hydroxyapatite, proche de l'oxyapatite.

L'oxyapatite se forme très certainement par décomposition thermique de l'apatite carbonatée de type A proche de la stœchiométrie,

$$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{1-x}(2OH, O)_x, \quad \text{avec} \quad x = 0,07,$$

dans laquelle les ions carbonate sont localisés dans les tunnels du réseau. La courbe 1 (*fig.* 1) qui correspond à la décomposition, sous un vide de 5.10^{-4} Torr, de cette apatite carbonatée, permet en effet d'établir qu'à 1 000°C la totalité du gaz carbonique contenu dans l'apatite s'est dégagée. Il doit alors se former une oxyapatite sensiblement stœchiométrique. Mais le refroidissement de cette apatite sous un vide de 5.10^{-4} Torr provoque une légère reprise de poids. Cette prise de poids est due à une faible réhydratation de l'oxyapatite sous l'action de traces de vapeur d'eau présentes dans le tube laboratoire : en effet, le spectre infrarouge du produit obtenu après refroidissement présente des bandes de faible intensité attribuables aux ions hydroxyle (633 et 3 566 cm^{-1}) alors que l'apatite carbonatée initiale ne présente pas ces bandes. Après cette réhydratation, on obtient une apatite qui ne réagit pas de façon appréciable à la température ordinaire avec la vapeur d'eau atmosphérique.

Il se forme une apatite qui contient une plus faible proportion d'ions OH^- quand on décompose l'apatite carbonatée de type A ou l'hydroxyapatite dans un vide de 10^{-5} Torr. Dans ces conditions, en effet, le spectre infrarouge (spectre 1, *fig.* 2) de l'apatite obtenue après décomposition et refroidissement sous vide ne présente ni les bandes dues aux ions hydroxyle (633 et 3 566 cm^{-1}), ni la bande due aux ions carbonate (883 cm^{-1}). Cette observation indique que le produit obtenu est très proche de l'oxyapatite. Pour préciser ce point nous avons étudié quantitativement par thermo-

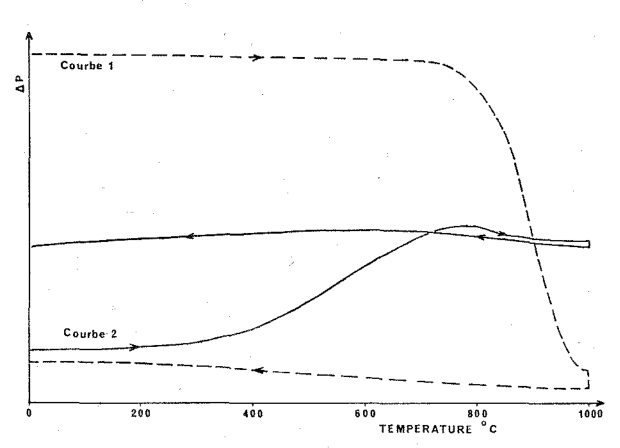


Fig. 1. — Enregistrements thermogravimétriques.

Courbe 1 : Décomposition thermique d'une apatite carbonatée de type A sous un vide de 5.10^{-4} Torr.

Courbe 2 : Fixation de la vapeur d'eau lors du chauffage à l'air de l'oxyapatite légèrement hydroxylée.

gravimétrie la fixation par cette apatite au cours de son chauffage, de la vapeur d'eau atmosphérique.

La courbe obtenue est représentée sur la figure 1 (courbe 2). Le gain de poids observé est dû à la réhydratation de l'apatite.

Les paramètres cristallographiques du produit obtenu après réhydratation sont reportés dans le tableau : ils correspondent à ceux de l'hydroxyapatite stœchiométrique. De même, le spectre infrarouge de cette apatite est identique à celui de l'hydroxyapatite (spectre 2, *fig.* 2). Enfin le dosage des ions OH^- qui a été effectué par thermogravimétrie en utilisant la réaction (I) de déplacement des ions OH^- par des ions F^-, permet de vérifier que l'apatite obtenue après réhydratation contient sensiblement 2 OH^- par molécule.

(I) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + CaO + H_2O\nearrow.$$

A partir de ce dernier résultat la connaissance de la prise de poids correspondant à la courbe 2 (*fig.* 1) permet d'établir la formule de l'apatite

stable à l'air, obtenue après décomposition thermique et refroidissement sous vide, de l'apatite carbonatée de type A ou de l'hydroxyapatite. Cette formule est

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,5}O_{0,75}\square O_{0,75}.$$

La présence d'ions OH^-, dans ce type de produit, indécelable par spectrométrie infrarouge a été mise en évidence par spectrométrie Raman : cette dernière permet en effet d'observer une bande située vers 3 550 cm^{-1}, attribuable aux ions OH^-. L'inactivité de cette bande en infrarouge et son

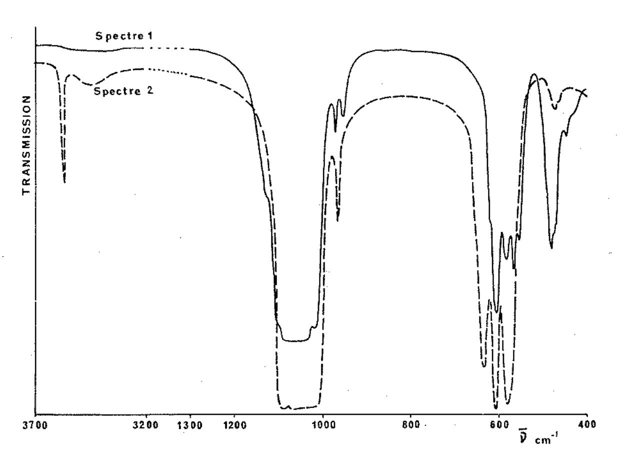


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge entre 400 et 1 300 cm^{-1} et entre 3 200 et 3 700 cm^{-1} :

1, de l'oxyapatite légèrement hydroxylée. 2, de l'hydroxyapatite.

activité en Raman permettent de penser que le vibrateur correspondant n'est plus constitué d'ions OH^- isolés, mais d'associations centrosymétriques du type O—H...O. La position de cette bande laisserait cependant supposer une liaison hydrogène assez faible [17] : en effet, son déplacement est d'environ une vingtaine de cm^{-1} par rapport à la position de la bande des ions OH^- de l'hydroxyapatite.

Le spectre infrarouge de l'oxyapatite faiblement hydroxylée (spectre 1, *fig.* 2) se différencie d'une autre manière de celui de l'hydroxyapatite (spectre 2, *fig.* 2) : on voit en effet que le spectre 1 présente, dans le domaine d'absorption des ions phosphate, des bandes supplémentaires par rapport au spectre 2. Il semble que ces bandes supplémentaires puissent être attribuées à l'existence de deux types d'environnement autour des ions phosphate. Cette question fera l'objet d'une prochaine publication.

Les paramètres cristallographiques de l'apatite faiblement hydroxylée sont reportés dans le tableau.

On peut remarquer que son paramètre *a* est très inférieur à celui de l'hydroxyapatite tandis que les paramètres *c* de ces deux apatites sont très voisins.

Produits	Paramètres cristallographiques	
	a (Å)	*c* (Å)
Produit obtenu par décomposition de l'hydroxyapatite ou de l'apatite carbonatée de type A.	9,402 ± 0,003	6,888 ± 0,003
Produit précédent après réhydratation par chauffage à l'air...	9,419 ± 0,002	6,883 ± 0,002
Hydroxyapatite sensiblement stœchiométrique............	9,421 ± 0,002	6,882 ± 0,002

Cependant la structure apatitique de la phase obtenue avant réhydratation partielle doit être établie pour pouvoir affirmer l'existence de l'oxyapatite phosphocalcique. Il s'agit là d'une détermination délicate que nous effectuons actuellement à l'aide d'une chambre de diffraction des rayons X fonctionnant sous vide à haute température. Les résultats de cette étude feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) A. F. Rogers, *J. Amer. Sci.*, 33, 1912, p. 475.
(2) G. Tromel, *Z. Physik. Chem.*, 158, 1932, p. 422.
(3) F. Korber et G. Tromel, *Z. Elektrochem.*, 38, 1932, p. 578.
(4) Bredig, Franck et Fuldner, *Z. Elektrochem.*, 39, 1933, p. 959.
(5) D. Mc Connell, *Amer. Mineral.*, 23, 1938, p. 1.
(6) R. Wallaeys, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.
(7) H. Wondratschek, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 99, 1953, p. 113.
(8) A. Dietzel et H. Paetsch, *Glastech. Ber.*, 29, 1956, p. 350.
(9) W. Balz, *Dissertation*, T. H. Karlsruhe, 1961.
(10) H. Bauer, *Habilitationssehrift*, Karlsruhe, 1963.
(11) E. J. Young et E. L. Munson, *Amer. Mineral.*, 51, 1966, p. 1476.
(12) E. R. Kreidler et F. A. Hummel, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 884.
(13) J. Ito, *Amer. Mineral.*, 53, 1968, p. 890.
(14) T. Negas et R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. of Standards*, 72 A (6), 1968, p. 783.
(15) P. V. Riboud, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 691.
(16) L. Merker, G. Engel, H. Wondratschek et J. Ito, *Amer. Mineral.*, 55, 1970, p. 1435.
(17) W. C. Hamilton et J. A. Ibers, *Hydrogen bonding in solids*, W. A. Benjamin Inc., New-York, 1968.

Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes Températures, Équipe de Recherche associée du C. N. R. S., 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31-Toulouse, Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* Tl_2O-V_2O_5-V_2O_4 : *mise en évidence des phases* $Tl_2V_6O_{16}$, $Tl_2V_8O_{21}$ *et* $Tl_2V_3O_8$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Bernard Jolibois**, transmise par M. Georges Champetier.

La phase non stœchiométrique $Tl_2V_3O_8$ a pu être préparée par réduction de V_2O_5 par l'hydrogène naissant, en présence d'ions Tl I. Elle cristallise dans le système quadratique $a = 8,90 \pm 0,01$ Å, $c = 5,36 \pm 0,01$ Å, Z = 2. L'étude complète du système Tl_2O-V_2O_5 a mis en évidence deux nouveaux vanadates $Tl_2V_6O_{16}$ et $Tl_2V_8O_{21}$. L'hexavanadate $Tl_2V_6O_{16}$ est de symétrie monoclinique avec les paramètres : $a = 7,84 \pm 0,01$ Å, $b = 8,44 \pm 0,01$ Å, $c = 4,99 \pm 0,01$Å, $\beta = 96^o 17'$, Z = 1.

Nos travaux récents [(1), (2)] sur la réduction de V_2O_5 par l'hydrogène naissant, en présence d'ions alcalins, ont permis d'isoler des composés non stœchiométriques, du type $M_2V_3O_8$, dans lesquels le vanadium est au degré d'oxydation 4,66. En vue de l'étude systématique, il nous a semblé intéressant de suivre la réaction dans le cas du thallium.

Une solution d'acide acétique et d'acétate de thallium I (pH 5) renfermant de l'hémipentoxyde de vanadium et du zinc en copeaux, est portée à l'ébullition à reflux. L'analyse chimique du résidu noir, isolé après 3 h, montre qu'il s'agit de $Tl^{I}_2V_3O_8$, ou 4 Tl_2O-4 V_2O_5-2 V_2O_4, non encore signalé.

Tableau I

d (Å)	I	h k l	d (Å)	I	h k l
6,298	mF	1 1 0	1,817	tf	2 3 2
5,368	mF	0 0 1	1,789	tf	0 0 3
4,452	mF	0 2 0	1,713	f	0 4 2
4,079	m	1 1 1	1,681	m	1 4 2
3,984	mF	1 2 0	1,659	m	1 5 1
3,427	F	0 2 1	1,651	m	2 5 0
3,198	TF	1 2 1	1,630	mF	1 2 3
3,143	m	2 2 0	1,598	f	2 4 2
2,814	F	1 3 0	1,578	F	4 4 0
2,680	mF	0 0 2	1,524	f	5 3 0
2,491	m	1 3 1	1,482	m	6 0 0
2,465	f	1 1 2	1,466	f	1 5 2
2,293	m	0 2 2	1,429	f	6 0 1
2,223	F	{ 1 2 2	1,409	f	1 6 1
		{ 4 0 0	1,390	tf	5 4 0
2,157	mF	1 4 0	1,376	m	4 1 3
2,096	mF	3 3 0	1,360	m	6 2 1
2,001	F	1 4 1	1,345	m	0 0 4
1,989	f	2 4 0	1,326	m	4 2 3
1,951	mF	3 3 1	1,297	m	6 0 2
1,939	mF	1 3 2			

Ce composé se retrouve également lors de l'étude, en tubes scellés sous vide, du système $TlVO_3$-V_2O_4 : lors du chauffage, à 340°C, de mélanges $(1 - x)$ $TlVO_3$ et x V_2O_4, il apparaît pur pour les valeurs de x comprises

entre 0,20 et 0,30. Cette expérience montre aussi que la phase $Tl_2V_3O_8$ est non stœchiométrique, son domaine d'homogénéité s'étend d'ailleurs jusqu'à la ligne Tl_2O-V_2O_4 entre les compositions voisines de $Tl_2V_6O_{13}$ et $Tl_2V_4O_9$, comme le prouvent nos recherches en cours sur le système Tl_2O-V_2O_4.

L'examen du spectre de diffraction X (tableau I) permet, par analogie avec ceux de $(NH_4)_2V_3O_8$ et $K_2V_3O_8$, de classer $Tl_2V_3O_8$ dans le système quadratique ($a = 8,90 \pm 0,01$ Å, $c = 5,36 \pm 0,01$ Å avec 2 molécules par maille).

TABLEAU II

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7,576	m	2,770	m	1,961	m
6,778	m	2,721	mF	1,920	f
5,318	F	2,548	m	1,890	m
4,978	F	2,500	mF	1,865	f
4,154	F	2,477	m	1,831	f
3,957	f	2,376	f	1,824	m
3,782	f	2,359	m	1,796	F
3,659	mF	2,335	f	1,701	f
3,499	mF	2,308	m	1,690	f
3,407	F	2,280	m	1,680	f
3,361	F	2,267	mF	1,647	m
3,191	m	2,240	f	1,584	mF
3,167	F	2,120	f	1,540	m
3,003	F	2,092	m	1,459	f
2,981	mF	2,081	mF	1,449	m
2,924	mF	2,071	m	1,392	f
2,865	TF	2,023	m	1,358	m

L'étude du système Tl_2O-V_2O_5 a été entreprise dans le but d'expliquer l'oxydation de $Tl_2V_3O_8$. Des mélanges, en proportions connues de V_2O_5 et Tl_2CO_3 sont portés progressivement à 370°C en atmosphère d'hélium. Après 24 h de chauffage, les produits obtenus sont soumis aux analyses chimique et cristallographique. Une étude récente ([3]), basée sur la même technique, a caractérisé pour des rapports molaires Tl_2CO_3/V_2O_5 compris entre 1 et 5, le métavanadate $TlVO_3$, le divanadate $Tl_4V_2O_7$ et l'orthovanadate Tl_3VO_4. Nos travaux confirment ces résultats et révèlent, pour la première fois à notre connaissance, l'existence des composés $Tl_2V_6O_{16}$ et $Tl_2V_8O_{21}$.

L'hexavanadate $Tl_2V_6O_{16}$, rouge orangé, présente une fusion congruente à 505°C. Isotype des hexavanadates alcalins, il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 7,84 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 8,44 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 4,99 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\beta = 96^\circ 17', \quad Z = 1.$$

L'octavanadate $Tl_2V_8O_{21}$ ou Tl_2O-4 V_2O_5, dont le point de fusion se situe à 518°C, est caractérisé par son spectre de diffraction X (tableau II).

Il faut signaler que les clichés de poudre de ces deux vanadates de thallium I sont identiques à ceux attribués aux vanadates de thallium III, $Tl_2V_6O_{18}$ et $Tl_2V_8O_{23}$, obtenus à partir de mélanges en proportions calculées de Tl_2O_3 et V_2O_5 (4). Nous avons montré par ATG que cette préparation s'accompagnait toujours d'une perte d'oxygène, entre 290 et 350°C, égale à celle correspondant au passage du thallium III au thallium I, les produits isolés à 370°C renfermant uniquement du thallium I.

L'oxydation de $Tl_2V_3O_8$, suivie par ATG, s'effectue en une seule étape entre 360 et 420°C (phénomène exothermique en ATD). Le produit final, identifié par radiocristallographie, est un mélange de $TlVO_3$ et $Tl_2V_6O_{16}$.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) Tudo, Laplace et Jolibois, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1112.
(2) Tudo, Laplace et Jolibois, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 307.
(3) Ganne et Tournoux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1858.
(4) Fleury, *Rev. Chim. minér.*, 6, 1969, p. 819.

Institut Universitaire de Technologie,
80-Amiens,
Somme
et *Laboratoire de Chimie appliquée*
de l'U. E. R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,* 80-*Amiens,*
Somme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du brome sur le trioxyde de molybdène en présence de charbons : obtention des oxybromures* MoO_2Br_2 *et* $MoOBr_3$. Note (*) de MM. **Michel Camelot** et **Claude Morpain**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du brome sur le trioxyde de molybdène en présence de graphite conduit à l'obtention de MoO_2Br_2 seul, tandis qu'en présence de charbon activé il se forme $MoOBr_3$ et MoO_2Br_2. Les oxybromures peuvent être isolés très purs, sous forme monocristalline. Leurs paramètres de maille ont été déterminés.

Une méthode classique de préparation de chlorures ou d'oxychlorures, mettant en œuvre des techniques opératoires généralement simples, consiste en l'action du chlore sur un mélange d'oxyde et de charbon porté à une température appropriée. Elle conduit, dans le cas du trioxyde de molybdène MoO_3, au dioxydichlorure MoO_2Cl_2 ([1]) que l'on peut alors obtenir très pur ainsi que nous avons eu l'occasion de le vérifier lors d'études antérieures sur les propriétés de ce corps ([2]).

Par contre, il ne semble pas que cette méthode ait été utilisée en vue de la préparation d'oxybromures de molybdène. C'est ainsi que les principales voies d'accès au dioxydibromure MoO_2Br_2 font appel à des techniques différentes :

— action simultanée du brome et de l'oxygène sur le métal chauffé vers 300°C ([3]) et cette méthode est certainement la plus simple;

— réaction d'un bromure alcalin et du trioxyde, mais alors, bien que le produit soit très pur, le rendement de la réaction est extrêmement faible [([4]), ([5])];

— chauffage d'un mélange de brome et de dioxyde, mais le produit n'a pas été isolé ([6]).

Nous avons donc étudié l'action du brome sur MoO_3 tout en recherchant l'influence de la nature du charbon employé sur le déroulement de la réaction. Dans ce but, nous avons utilisé successivement du graphite et du charbon activé.

Action du brome sur MoO_3 en présence de graphite. — Nous avons réalisé cette opération en régime dynamique : les vapeurs de brome, entraînées par un courant d'azote sec passent sur le mélange de graphite et de trioxyde finement broyé et chauffé à une température voisine de 500°C. Dans ces conditions, il se forme du dioxydibromure MoO_2Br_2 qui se dépose, après sublimation, sur les parties froides de l'appareil. Nous avons vérifié que la réaction est peu influencée par les conditions opératoires. Par exemple, un chauffage préalable, même prolongé, du mélange trioxyde-graphite, n'a aucun effet sur la nature du produit obtenu : MoO_2Br_2 reste toujours le seul produit solide sublimable de la

réaction; il se forme à partir de 450° et jusqu'au-delà de 550°C et le rendement, par rapport à MoO_3, est toujours voisin de l'unité.

Le produit obtenu est très pur comme en témoignent les résultats d'analyse suivants :

Analyse MoO_2Br_2	MoO_3 %	Br %
Calculé....................	50,01	55,53
Trouvé....................	49,95	55,38

Une nouvelle sublimation à 120°C, sous un faible courant de brome, permet d'obtenir des monocristaux sous forme de plaquettes brunes que nous avons utilisées pour la détermination des paramètres de la maille.

Action du brome sur MoO_3 en présence de charbon activé. — Contrairement à la réaction précédente, l'action du brome sur MoO_3 en présence de charbon activé dépend fortement des conditions opératoires : si on évite le chauffage préalable du mélange trioxyde-charbon activé, on obtient encore uniquement le dioxydibromure. Par contre, si le mélange est chauffé au préalable pendant 10 h environ, à 500°C, l'action du brome conduit à l'oxytribromure $MoOBr_3$; le dioxydibromure n'apparaît plus alors que comme produit secondaire et le meilleur rendement en $MoOBr_3$ est obtenu entre 500 et 550°C. Dans le second cas, les deux oxybromures peuvent être séparés, très simplement, par chauffage à 120°C sous courant de brome : seul MoO_2Br_2 se sublime dans ces conditions. $MoOBr_3$ est obtenu sous la forme de grandes aiguilles bleues, monocristallines, très pures :

Analyse $MoOBr_3$	MoO_3 %	Br %	Degré d'oxydation de Mo
Calculé...............	40,92	68,16	5,00
Trouvé...............	40,89	67,40	4,97

Les méthodes de préparation que nous avons mises au point constituent d'intéressantes voies d'accès aux deux oxybromures MoO_2Br_2 et $MoOBr_3$. Partant du produit commercial MoO_3, elles ne nécessitent la préparation d'aucun intermédiaire et conduisent à des produits purs avec de très bons rendements : l'ensemble de ces avantages ne se retrouve pas dans la plupart des techniques utilisées jusqu'alors, tant pour MoO_2Br_2 — nous l'avons vu plus haut — que pour $MoOBr_3$. Ce dernier était préparé, soit à partir du dioxydibromure par action du pentabromure de phosphore ([3]), soit à partir du tribromure $MoBr_3$ par action du brome « légèrement humide », le produit brut étant alors purifié par l'intermédiaire du composé d'addition $MoOBr_3$, 2 CH_3CN ([7]).

Par ailleurs, les méthodes mises au point permettent la préparation de monocristaux : nous avons mis à profit cette possibilité pour déterminer les paramètres de maille.

$MoOBr_3$ cristallise dans le système quadratique : $a = b = 11{,}370$ Å et $c = 3{,}950$ Å. La masse volumique de 4,69 g.cm^{-3} correspond à quatre

unités formulaires par maille (valeur expérimentale : 4,08). Nos résultats confirment ainsi ceux de Drew et Tomkins publiés récemment ([8]).

MoO_2Br_2 cristallise dans le système monoclinique. L'analyse radiocristallographique en chambre de Weissenberg révèle l'existence d'une surstructure avec les paramètres de maille suivants :

pour la maille simple :

$$a = 7{,}660\ \text{Å}, \quad b = 3{,}93\ \text{Å}, \quad c = 3{,}965\ \text{Å} \quad \text{et} \quad \beta = 105^\circ;$$

pour la maille multiple :

$$a = 15{,}320\ \text{Å}, \quad b = 3{,}93\ \text{Å}, \quad c = 7{,}930\ \text{Å} \quad \text{et} \quad \beta = 105^\circ.$$

L'absence d'extinction systématique ne permet pas de préciser le groupe d'espace. La masse volumique expérimentale étant $4{,}28\ g.cm^{-3}$, elle correspond respectivement à 1 et 4 unités formulaires par maille (1,04 expérimentalement pour la maille simple). L'existence d'une surstructure pour des composés de ce type n'est pas exceptionnelle : elle a déjà été signalée pour des composés voisins : WO_2I_2 ([9]) et WO_2Cl_2 ([10]). Le spectre de poudre que nous avons enregistré est très voisin de celui de Barraclough ([11]). Nous donnons ici les indices des raies avec les distances interréticulaires calculées à partir des paramètres de la maille multiple. Seules les quelques raies repérées (*) ne peuvent être indexées également dans la maille simple.

TABLEAU

I/I_0	d_{exp} (Å)	h k l	d_{hkl} (Å)	I/I_0	d_{exp} (Å)	h k l	d_{hkl} (Å)
60	7,400	2 0 0	7,399	05	1,714	0 1 4	1,719
50	3,823	0 0 2	3,820	30	1,530	6 2 0	1,539
50	3,720	4 0 0	3,700	20	1,520	8 0 2	1,518
30	3,060	2 0 2	3,085	05	1,363	0 2 4	1,371
*30	3,035	2 1 1	3,026	20	1,341	8 2 0	1,348
20	2,728	4 1 0	2,697	10	1,299	2 2 4	1,306
100	2,466	6 0 0	2,466	10	1,268	0 0 6	1,273
80	2,344	4 0 2	2,369	30	1,229	12 0 0	1,233
*10	2,189	$\bar{1}$ 1 3	2,187	30	1,123	4 0 6	1,118
*10	1,947	1 2 0	1,948	30	1,093	12 0 2	1,094
10	1,923	0 0 4	1,910			$\bar{2}$ 2 6	1,093
100	1,847	8 0 0	1,849	10	0,9527	0 4 2	0,9538
*70	1,822	3 2 0	1,825	10	0,8226	6 0 8	0,8220
		3 1 3		20	0,7875	0 5 0	0,7880

Outre leur intérêt intrinsèque, les méthodes de préparation d'oxybromures que nous avons décrites mettent en évidence la possibilité d'une orientation différente de la réaction suivant que l'on opère en présence de graphite ou en présence de charbon activé. La formation, suivant le cas, de MoO_2Br_2 ou de $MoOBr_3$, pose le problème intéressant des mécanismes de ces réactions et, plus généralement, celui des mécanismes de l'action des halogènes sur les oxydes métalliques en présence de charbon.

Dans le cas particulier de MoO_3, il nous paraît intéressant de poursuivre notre étude en mettant en œuvre des carbones dont les paramètres physicochimiques, et en particulier les états de surface, soient parfaitement définis. L'étude systématique de la phase gazeuse en cours de réaction ainsi que celle des phases solides résultant du chauffage préalable du trioxyde et des charbons devraient également fournir des renseignements précieux : de ce point de vue nous avons déjà obtenu quelques résultats intéressants mais trop fragmentaires pour en faire état dès à présent.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) O. Ruff et F. Eisner, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 2926 et Y. Saeki, R. Matsuzaki et T. Matsushi, M. A., *Denki Kagaku*, 33, 1965, p. 659.

(2) J. Bernard et M. Camelot, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1068 et M. Camelot, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 853.

(3) R. Colton et I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 447.

(4) B. G. Ward et F. E. Stafford, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 2569.

(5) A. Bartecki et D. Dembicka, *Roczn. Chem.*, 39, 1965, p. 1783.

(6) V. Irons et F. E. Stafford, *J. amer. chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4819.

(7) P. C. Crough, G. W. A. Fowles, J. L. Frost, P. R. Marshall et R. A. Walton, *J. chem. Soc.*, 1968, p. 1061.

(8) M. G. B. Drew et I. B. Tomkins, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1161.

(9) L. O. Atowmyan, Z. G. Aliev et B. M. Tarakanov, *Zh. strukt. Khim.*, 9, 1968, p. 1097.

(10) O. Jarchow, F. Schroder et H. Schulz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 363, 1968, p. 58.

(11) C. G. Barraclough et J. Stals, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 741.

Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences
de Besançon,
32, rue Mégevand,
25-Besançon,
Doubs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Systématique de l'étude comparative de la réactivité de différents nitriles éthyléniques sur des alcools aliphatiques. Utilisation du triton* B *comme catalyseur.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et Mlle **Dominique Jambon**, transmise par M. Georges Champetier.

L'addition de nitrile éthylénique, par ouverture de la double liaison à des composés possédant un hydrogène labile a été dès 1923 beaucoup étudiée. La réactivité de la molécule de nitrile est dominée par la conjugaison de la double liaison éthylénique et de la triple liaison carbone-azote.

La réaction de cyanoéthylation a été très étudiée dans le cas de l'acrylonitrile, mais n'a été que peu étendue aux autres nitriles éthyléniques.

P. Bibier signale que le méthylacrylonitrile et le crotonitrile sont beaucoup moins réactifs que l'acrylonitrile, l'addition des dérivés hydroxylés ne se fait qu'avec de mauvais rendements [1].

Yashundii a comparé la réactivité des nitriles insaturés prenant pour base un taux de réactivité de 100 pour l'acrylonitrile, il a obtenu les résultats suivants :

Méthylacrylonitrile	14,5
Butène-3 nitrile	2,7
Propène-2 méthyl-2 nitrile	1,7
Cyclohexylidène acétonitrile	3,7
Cinnamonitrile	1,4

Il nous a paru intéressant de faire une systématique de l'addition du butène-3 nitrile, du crotonitrile, du cinnamonitrile aux alcools aliphatiques. Nous avons utilisé le *triton B* comme catalyseur.

Schéma de la réaction de l'addition du butène-3-nitrile aux alcools :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CN + R{-}OH \rightarrow R{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN.$$

Schéma de la réaction de l'addition du crotonitrile aux alcools :

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CN + R{-}OH \rightarrow R{-}O{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CN$$

Schéma de la réaction de l'addition du cinnamonitrile aux alcools :

$$\varphi{-}CH{=}CH{-}CN + R{-}OH \text{-----} R{-}O{-}\underset{\displaystyle \varphi}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CN$$

Le mécanisme de la réaction est similaire à celui de l'acrylonitrile :

$$\overset{\delta+}{H_2C}{=}CH{-}C{\equiv}N^{\delta-}$$

Mode opératoire. — Dans un tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à introduction, on intro-

TABLEAU

	Crotonitrile			Butène-3 nitrile			Cinnamonitrile		
Alcools	Rdt (%)	É (*)	n^{24}	Rdt (%)	É (*)	n^{24}	Rdt (%)	É (*)	n^{26}
Octylique	44	$144/_{20}$	1,433	45	$146/_{20}$	1,432	29	$130/_{12}$	1,518
Octylique secondaire	31	$131/_{20}$	1,436	33	$140/_{20}$	1,435	12	$135/_{12}$	–
Nonylique	41	$160/_{18}$	1,434	53	$164/_{20}$	1,436	10	$130/_{10}$	1,575
Décylique	40	$168/_{17}$	1,441	34	$167/_{15}$	1,438	26	$180/_{15}$	1,480
Laurique	27	$185/_{15}$	1,441	20	265	1,446	15	$210/_{15}$	1,482
Oléique	35	$230/_{20}$	1,455	24	$182/_{0,9}$	1,452	Traces	$245/_{15}$	–
Cinnamique	30	$173/_{12}$	1,538	22	$130/_{15}$	1,533	28	$110/_{5}$	1,579
Cyclopentanol	35	$135/_{15}$	1,448	34	195	1,452	34	$135/_{17}$	1,578
Cyclohexanol	51	$126/_{16}$	1,463	50	$130/_{10}$	1,468	35	$150/_{25}$	1,573
Éthylhexylique	37	$92/_{25}$	1,431	37	$140/_{25}$	1,441	30	240	1,528
Éthylique	40	$78/_{25}$	1,410	55	$76/_{25}$	1,411	30	$138/_{15}$	1,574
Propylique	55	$82/_{17}$	1,415	46	$82/_{15}$	1,416	20	$125/_{12}$	1,567
Isopropylique	47	$83/_{32}$	1,412	36	$110/_{40}$	1,406	40	$127/_{11}$	1,416
Butylique	44	$63/_{28}$	1,417	45	$120/_{52}$	1,419	33	$135/_{28}$	1,561
Butylique tertiaire	41	$133/_{20}$	1,457	42	$146/_{22}$	1,459	40	$125/_{12}$	1,585
Isobutylique	34	$72/_{18}$	1,405	34	$93/_{20}$	1,415	30	$131/_{15}$	1,578
Amylique	60	$100/_{18}$	1,422	66	$113/_{25}$	1,422	45	$132/_{18}$	1,585
Isoamylique	58	$114/_{25}$	1,421	60	$108/_{22}$	1,420	32	$130/_{20}$	1,582
Hexylique	49	$122/_{17}$	1,427	49	$130/_{20}$	1,429	20	$120/_{10}$	1,577
Heptylique	50	$122/_{15}$	1,428	45	$161/_{53}$	1,430	35	$122/_{12}$	1,534

(*) (°C/mm Hg).

duit 0,2 mole d'alcool à cyanoéthyler, on ajoute 2 à 3 cm³ de triton B (en solution à 40 % dans le méthanol).

On refroidit à l'aide d'un bain de glace. On ajoute en quantité stœchiométrique le nitrile. L'addition dure environ 30 mn. On maintient l'agitation à température ambiante pendant 30 h. Le triton B est ensuite éliminé par lavage à l'eau. La solution est ensuite séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée puis distillée à pression réduite.

Nous avons caractérisé les cyanoéthers obtenus par leur indice de réfraction et par leurs bandes d'absorption dans l'infrarouge. Sur tous les spectres on note la présence des bandes :

$$\text{CN à } 2\,240\text{-}2\,260 \text{ cm}^{-1}; \qquad \text{R—O—R}' \text{ à } 1120 \text{ cm}^{-1}.$$

(*) Séance du 14 juin 1971.

(¹) P. BIBIER, *Thèse*, Strasbourg, 1953, p. 27.
(²) YASHUNSKII, TERENTEV et SHVEDOV, *Zur Obscheeii Khim.*, 25, 1955, p. 2457-2464.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5ᵉ.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition radicalaire d'acide bromhydrique, sur quelques composés allyliques cyclaniques en présence de peroxyde de diterbutyle. Réactions de substitution sur les bromures.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Pabiot** et **Robert Pallaud**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude de l'addition de l'acide bromhydrique, de thiols, et de tétrachlorure de carbone par voie radicalaire sur quelques allylcyclanes. Les radicaux libres amorceurs sont produits par thermolyse du peroxyde de diterbutyle. Réactions de substitution sur les bromures primaires obtenus précédemment.

Dans une Note précédente, nous avons indiqué la possibilité d'obtenir des composés d'addition de thiols et d'esters de thiols par voie radicalaire. Aussi il nous a semblé utile de compléter ce travail par l'étude des réactions d'addition d'acide bromhydrique, du tétrachlorure de carbone, de thiols et d'esters de thiols par radicaux libres sur des dérivés allyliques cyclaniques.

Addition d'acide bromhydrique. — On effectue l'addition d'acide bromhydrique gazeux en présence de peroxyde de diterbutyle afin d'obtenir les dérivées primaires correspondants [1].

Le mécanisme réactionnel est le suivant :

Étapes d'initiation	$(CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3$	→	$2(CH_3)_3C—O^\bullet$
	$(CH_3)_3C—O^\bullet + HBr$	→	$(CH_3)_3C—OH + Br^\bullet$
Étapes de propagation	$Br^\bullet + R—CH_2—CH=CH_2$	→	$R—CH_2—\dot{C}H—CH_2Br$
	$R—CH_2—\dot{C}H—CH_2Br + HBr$	→	$R—CH_2—CH_2—CH_2Br + Br^\bullet$
Étapes terminales	$2Br^\bullet$	→	Br_2
	$R—CH_2—\dot{C}H—CH_2Br + Br^\bullet$	→	$R—CH_2—CHBr—CH_2Br$
	$2R—CH_2—\dot{C}H—CH_2Br$	→	$R—CH_2$ $CH_2—R$ | | $BrCH_2—CH—CH—CH_2Br$

Les dérivés allyliques des cyclanes ont été préparés par la méthode de Tiffeneau.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Dérivés allyliques

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt (%)
Allyl-1 méthyl-3 cyclohexane..............	$59/_{20}$	1,4512 (21)	60
Allyl-1 méthyl-4 cyclohexane..............	$64/_{25}$	1,4495 (21)	65
Allyl-1 diméthyl-3.4 cyclohexane...........	$70/_{16}$	1,4570 (22)	50
Allyl-1 diméthyl-3.5 cyclohexane...........	$66/_{16}$	–	42
Allyl-1 diméthyl-2.5 cyclohexane...........	$53/_{9}$	1,4537 (21)	20

Dérivés bromés

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	(Rdt) (%)
Bromo-3 cyclopentyl-1 propane	$86\text{-}87/_{16}$	1,4857 (21)	61
Bromo-3 cyclohexyl-1 propane	$96\text{-}97/_{10}$	1,4850 (23)	78
Bromo-3 (méthyl-3 cyclohexyl)-1 propane	$96\text{-}97/_{12}$	1,4890 (18)	45
Bromo-3 (méthyl-4 cyclohexyl)-1 propane	$112/_{16}$	1,4856 (20)	65
Bromo-3 (diméthyl-3.4 cyclohexyl)-1 propane	$122/_{14}$	1,4928 (18)	50
Bromo-3 (diméthyl-3.5 cyclohexyl)-1 propane	$120\text{-}122/_{22}$	1,4854 (20)	48
Bromure de cyclooctyle	$92/_{11}$	1,5110 (20)	90

Obtention des aldéhydes. — L'intérêt de la méthode d'hydrobromuration réside, sur la position de l'halogène en fin de chaîne, qui fait de ces dérivés halogénés des intermédiaires de nombreuses synthèses; parmi celles-ci citons la synthèse des aldéhydes par action du nitro-2 propane [2].

La réaction étant la suivante :

$$\mathrm{R{-}CH_2Br + NaO{-}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}{=}C\!\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}}$$

$$\rightarrow \mathrm{NaBr} + \left[\mathrm{R{-}CH_2O{-}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}{=}C\!\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}}\right]$$

$$\rightarrow \mathrm{R{-}CH{=}O + HO{-}N{=}C\!\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}}$$

Résultats.

Aldéhydes	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt (%)
Cyclopentyl-3 propanal	$78\text{-}80/_{15}$	1,4740 (22)	60
Cyclohexyl-3 propanal	$93/_{17}$	1,4757 (21)	58
(Méthyl-3 cyclohexyl-1)-3 propanal	$108\text{-}112/_{26}$	1,4741 (21)	50
(Méthyl-4 cyclohexyl-1)-3 propanal	$102\text{-}103/_{20}$	–	60

Obtention des nitriles et amines. — La synthèse des nitriles est obtenue par la réaction classique du cyanure de potassium et les amines correspondantes par hydrogénation, sous pression ordinaire en présence de nickel de Raney.

Nitriles	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt (%)
Cyclopentyl-4 butanenitrile	$103/_{27}$	1,4620 (22)	45
Cyclohexyl-4 butanenitrile	$103\text{-}104/_{12}$	1,4712 (25)	66
(Méthyl-3 cyclohexyl-1)-4 butanenitrile	$120/_{18}$	1,4678 (22)	48
(Méthyl-4 cyclohexyl-1)-4 butanenitrile	$128/_{20}$	1,4632 (22)	56

L'hydrogénation conduit aux amines primaires et secondaires. Nous avons opéré sur 1/100 de mole, les amines primaires liquides n'ont pu être isolées par distillation par suite de quantités trop faibles.

Par contre, les amines secondaires solides ont pu être isolées et recristallisées. Pour des raisons déjà signalées il nous est impossible de fournir de rendements.

Amines secondaires	F (°C)
Di-(cyclopentyl-4 butyl) amine	115
Di-(cyclohexyl-4 butyl) amine	125
Di-(méthyl-3 cyclohexyl-1)-4 butylamine	133
Di-(méthyl-4 cyclohexyl-1)-4 butylamine	155

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) A. Gaiffe et J. Castanet, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 96.
(2) H. B. Hass et M. L. Bender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1767.

Laboratoire de Chimie organique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse, en deux étapes, de la méthyl-2 aza-2 bicyclo-(2.2.2) octanone-6*. Note (*) de MM. **Roland Furstoss**, **Gilbert Esposito** et **Bernard Waegell**, présentée par M. Henri Normant.

Depuis un certain temps, nous nous intéressons à l'étude des systèmes azabicycliques pontés bifonctionnels (1). Les cétones de ce type constituent en effet des intermédiaires intéressants dans la synthèse d'alcaloïdes plus complexes (2), mais sont bien souvent difficilement accessibles par des voies simples donnant des rendements corrects [(3), (4)].

Au cours d'un précédent travail (5), nous avions déjà préparé la méthyl-2 aza-2 bicyclo-(2.2.2) octanone-6 **1**, dans des conditions favorisant en principe une réaction radicalaire.

Néanmoins, la structure des produits secondaires que nous avons isolés par la suite nous incite actuellement à penser qu'il s'agit plutôt d'une réaction ionique.

C'est en tentant une synthèse indépendante de l'un de ces produits secondaires, particulièrement instable, et auquel nous attribuons la structure **2**, que nous avons obtenu **1**.

Au cours de cette synthèse, nous avons effectué la bromation de l'éther d'énol **3**, qui devait donner, *a priori*, le produit **6**, lequel, par cyclisation alcaline, pouvait conduire à **2** (voie B). Afin d'éviter des complications au niveau de l'atome d'azote lors de la bromation, nous avons réalisé cette réaction sur le bromhydrate de **3**, mis en solution dans l'acide acétique pur (6). Après addition d'une quantité stœchiométrique de brome, le mélange réactionnel est traité par de l'ammoniaque et de la soude, jusqu'à pH 10, puis laissé à température ordinaire pendant 4 h. L'extraction au chloroforme de cette solution, suivie d'une distillation, permet d'obtenir, à partir de 5 g de **3**, 1,8 g de **1** pur (Rdt 40 %) ($É_{0,05}$ 42° [(5), (7)].

Cette réaction extrêmement simple, permet donc d'obtenir **1**, avec un rendement très satisfaisant dans cette série de composés.

L'intérêt de ce procédé réside dans l'utilisation de l'éther d'énol à la fois comme groupe protecteur de la fonction carbonyle et comme groupe servant à l'orientation de la bromation.

En ce qui concerne ce dernier point, cette réaction pose un intéressant problème de mécanisme. Deux voies différentes A et B peuvent être envisagées.

En effet, nous ne connaissons pas la nature du produit intermédiaire obtenu après bromation, qui peut être soit **5**, soit **6**, soit un mélange de **5** et de **6**.

La voie A suppose une équilibration au niveau de l'éther d'énol pour donner **4**, ce qui est raisonnable dans les conditions de la réaction ([8]) et qui conduirait au mélange des dérivés bromés **5** et **6**; la cyclisation de **5** donnant ensuite **1**.

La voie B qui supposerait une non équilibration de la fonction éther d'énol, impliquerait la formation unique de **6**, donc de **2** qui, par transposition sigmatropique 1-3, pourrait mener à **1** ([9]).

Le traitement du bromhydrate de **3** par l'acide acétique, suivi d'extraction basique, ne permet pas de tirer de conclusion quant à une éventuelle équilibration, et il ne nous est donc pas possible, à l'heure actuelle, de trancher entre les voies A ou B.

Quoi qu'il en soit, nous essayons actuellement d'étendre cette réaction à des systèmes différents (cycle à sept chaînons, chaîne latérale plus longue,

substrats bicycliques) afin d'en préciser le mécanisme, les possibilités et les limites.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) P. Brun, R. Furstoss, P. Teissier, W. Tubiana et B. Waegell, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 427.
(2) C. B. Page et A. R. Pinder, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4811.
(3) J. Gensler, D. Gatsonis et Ouasi A. Ahmed, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2968.
(4) R. Furstoss, P. Teissier et B. Waegell, *Chem. Comm.*, 1970, p. 384.
(5) R. Furstoss, P. Teissier et B. Waegell, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1263.
(6) E. L. May et J. G. Murphy, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1197 et 21, 1956, p. 223.
(7) M. P. Cava, C. K. Wilkins Jr, D. R. Dalton et K. Bessho, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3772.
(8) M. Gaudry et A. Marquet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4169 et 4178.
(9) Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris, 1970.

Laboratoire de Stéréochimie associé au C. N. R. S., Université de Provence, Centre de Saint-Charles, place Victor-Hugo, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylation de l'isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène.* Note (*) de MM. **Henri Orzalesi**, **Robert Granger** et **Pierre Joyeux** (1), transmise par M. Max Mousseron.

La réaction de Friedel et Crafts appliquée à l'isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène conduit à l'acétyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène et à l'acétyl-2 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène dans des proportions dépendant étroitement de la nature du solvant utilisé. La formation de l'acétyl-2 isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène n'a pas été observée.

Les résultats de l'acétylation du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (2) qui mettent en évidence l'importance du rôle du solvant dans cette réaction nous ont incités à étudier l'influence du groupe alkyle sur l'orientation de la substitution. Dans ce but, nous avons effectué l'acétylation de l'isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène.

Nous l'avons réalisée dans différents solvants selon le mode opératoire utilisé pour l'acétylation du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène qui consiste à ajouter l'hydrocarbure au complexe chlorure d'acétyle-chlorure d'aluminium maintenu à 0-5°.

Nous avons observé la formation de deux produits (A, B) dont les pourcentages varient avec le choix du solvant comme le révèle l'analyse chromatographique en phase vapeur.

	Pourcentages des surfaces relatives des pics obtenus en CPV	
Solvants	A	B
Dichloro-1.2 éthane	65	35
Chlorure de méthylène	70	30
Chloroforme	65	35
Sulfure de carbone	55	45
Nitrobenzène	30	70

Il ressort des résultats obtenus que le nitrobenzène provoque une inversion dans la substitution sur le noyau benzénique; résultat analogue à celui que nous avions constaté lors de l'acétylation du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (2).

1. Identification des acétyl - isopropyl - 1 tétrahydro - 5.6.7.8 naphtalènes. — Des trois dérivés acétylés (I), (II), (III) susceptibles de prendre naissance dans la réaction, nous avons identifié l'acétyl-2 iso-

propyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (II) et l'acétyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène (III).

La formation de l'isomère (I) par contre, n'a pas été mise en évidence.

HC(CH_3)$_2$ COCH$_3$ (I) HC(CH_3)$_2$ COCH$_3$ (II) HC(CH_3)$_2$ COCH$_3$ (III)

Acétyl-2 *isopropyl*-4 *tétrahydro*-5.6.7.8 *naphtalène* (II). — Le mélange des deux cétones résultant de la réaction effectuée en présence de nitrobenzène a été soumis à l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine dans le but d'obtenir les oximes et de les séparer. Nous avons obtenu une fraction solide F 130° et une partie liquide.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxime, F 130° selon la technique indiquée par Eliel ([3]) permet d'isoler l'acétyl-2 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène $É_1$ 135°, semicarbazone F 166°.

L'analyse spectrale de RMN (CCl_4, TMS comme référence interne) a permis d'établir sa structure : doublet à $\delta = 1{,}21.10^{-6}$ (J = 7 Hz) et septuplet à $\delta = 3{,}13.10^{-6}$ [$-CH(CH_3)_2$], singulet à $\delta = 2{,}42.10^{-6}$ ($-COCH_3$), tandis que les deux protons H_1 et H_3 du noyau aromatique se présentent sous forme de deux doublets à $\delta = 7{,}37$ et $7{,}60.10^{-6}$ ($J_{\text{méta}} = 1{,}5$ Hz).

En CPV, l'acétyl-2 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène s'identifie au produit (B) correspondant au second pic des mélanges dans lequel il représente 70 % lorsque la réaction est effectuée dans le nitrobenzène et 35 % dans le dichloro-1.2 éthane par exemple.

Acétyl-1 *isopropyl*-4 *tétrahydro*-5.6.7.8 *naphtalène* (III). — La présence d'une cétone dans la partie liquide obtenue après addition du chlorhydrate d'hydroxylamine est mise en évidence par spectrophotométrie infrarouge [ν (C=O) 1 670 cm^{-1}]. Il apparaît en outre, une forte bande d'absorption à 820 cm^{-1} caractéristique de la tétrasubstitution-1.2.3.4 du benzène et qui peut être attribuée aux cétones (I) ou (III).

Nous avons isolé cette cétone $É_1$ 125°, semicarbazone F 267° qui présente en RMN un doublet à $\delta = 1{,}19.10^{-6}$ (J = 7 Hz) et un septuplet à $\delta = 3{,}17.10^{-6}$ [$-CH(CH_3)_2$], un singulet à $\delta = 2{,}41.10^{-6}$ ($-COCH_3$) et deux doublets pour les protons du noyau aromatique à $\delta = 7{,}05$ et $7{,}48.10^{-6}$ ($J_{\text{ortho}} = 8$ Hz).

Par surcharge du mélange d'acétyl isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalènes, elle s'identifie en CPV au produit (A) correspondant au premier pic.

Nous avons établi sa structure qui est celle de l'acétyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène bien que le point de fusion de la semicarbazone correspondante soit différent de celui mentionné dans la littérature (F 218-219°) ([4]).

Pour cela, nous avons dû réaliser une série de réactions, transformant l'acétyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène en méthyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène préparé lui-même par une voie non équivoque.

Nous avons donc été amenés pour préciser la position des groupes isopropyle et méthyle à effectuer les réactions suivantes :

1° L'acétyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène est oxydé par l'hypobromite de sodium en acide isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène-carboxylique-1, F 153°. Après estérification et action de $LiAlH_4$, l'hydroxyméthyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène $É_5$ 120° est transformé en chlorométhyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène $É_{20}$ 152°. L'hydrogénation en présence de palladium sur charbon à 5 % fournit enfin le méthyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène $É_{20}$ 112°.

2° Par ailleurs, l'acétyl-1 méthyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène ([2]) sous l'action du méthyllithium conduit au (méthyl-4' tétrahydro-5.6.7.8 naphtyl-1')-2 propanol-2 $É_4$ 130°. Ce dernier est traité par CH_3COCl ([5]) pour donner le (méthyl-4' tétrahydro-5.6.7.8 naphtyl-1')-2 chloro-2 propane $É_1$ 102° qui est hydrogéné en méthyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène.

L'identité du méthyl-1 isopropyl-4 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène obtenu par ces deux voies est confirmée par l'analyse en CPV, par la spectrométrie infrarouge ainsi qu'en RMN : doublet à $\delta = 1{,}14.10^{-6}$ ($J = 7$ Hz) et septuplet à $\delta = 3{,}06.10^{-6}$ [$-CH(CH_3)_2$], singulet à $\delta = 2{,}10.10^{-6}$ ($-CH_3$), singulet à $\delta = 6{,}83.10^{-6}$ pour les protons du noyau aromatique.

2. Conclusion. — L'acétylation de l'isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène effectuée dans divers solvants présente donc des analogies et des différences avec celle du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène précédemment étudiée ([2]).

Nous avons observé à nouveau la formation préférentielle du dérivé substitué en « para » du groupe alkyle en utilisant des solvants tels que le dichloro-1.2 éthane, le chlorure de méthylène ou le chloroforme, tandis qu'avec le nitrobenzène, la formation du dérivé substitué en « méta » est prépondérante.

Par contre, dans la réaction d'acétylation de l'isopropyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène, il n'apparaît pas de dérivé substitué en

« ortho » alors que dans celle du méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 naphtalène cette formation est relativement importante.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) Avec la collaboration technique de M. A. Chabaud.

(2) H. Orzalesi, R. Granger, P. Joyeux et A. Dubus, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 506.

(3) E. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3970.

(4) R. M. Lagidze et B. S. Potskhverashvili, *Soobshch. Akad. Nauk. Gruzin S.S.S.R.*, 19, 1957, p. 429.

(5) *Organic Syntheses*, Coll. vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1960, p. 841.

Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique,
Faculté de Pharmacie
et Institut de Pharmacie industrielle,
15, *avenue Charles-Flahault,*
34-*Montpellier, Hérault.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes organiques du fer à propriétés magnétiques anormales.* Note (*) de Mme Rose Saint-James, transmise par M. Francis Perrin.

On décrit ici trois nouveaux composés de l'ion Fe^{++} présentant une transition magnétique en fonction de la température.

Dans un entourage octaédrique, la dégénérescence du niveau 5 D d'un ion de transition est levée en un triplet t_{2g} et un doublet e_g (*fig.* 1), le triplet correspondant à l'énergie la plus basse.

Soit Δ la distance en énergie de ces deux niveaux; les six électrons de l'ion Fe^{++} peuvent se répartir entre les niveaux ci-dessus de deux manières :

1° Soit en obéissant à la règle de Hundt, c'est-à-dire avec le spin total maximal; on obtient alors l'état de haut spin ${}^5T_2$ (S = 2) (*fig.* 2 *a*).

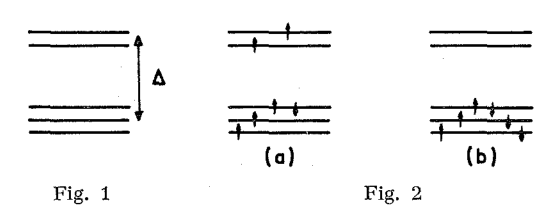


Fig. 1 Fig. 2

2° Soit en peuplant le triplet t_{2g} complètement, et on obtient alors l'état de bas spin ${}^1A_1$ (S = 0) (*fig.* 2 *b*).

Le choix entre les configurations ${}^5T_2$ et ${}^1A_1$ dépend de l'entourage de l'ion Fe^{++}. En l'absence de coordinat la règle de Hundt est suivie. La présence d'un coordinat crée un champ qui tend à placer tous les électrons sur les orbitales les plus stables, c'est-à-dire t_{2g}. Si ce champ devient suffisamment élevé il l'emportera sur les forces d'échange et la règle de Hundt sera violée : l'ion Fe^{++} sera dans un état de bas spin.

Il s'ensuit qu'il existe une valeur critique, $\Delta\pi_c$, du champ de ligande $\Delta\pi$, au-dessous de laquelle la configuration est ${}^5T_2$ et au-dessus de laquelle elle devient ${}^1A_1$. Cette valeur critique est, bien entendu, donnée par $\Delta\pi_c = \Delta$.

Certains coordinat dont le champ est très voisin de Δ peuvent former avec le fer des composés qui présentent, en fonction de la température,

une transition de l'état $^1A_1$ à basse température, à l'état $^5T_2$ à haute température.

Remarquons que le même type de raisonnement peut s'appliquer à l'ion Fe^{++} dans un entourage autre qu'octaédrique (tétraédrique ou carré plan par exemple) ou à d'autres métaux de transition placés dans des entourages similaires. On connaît en effet, un certain nombre de composés du nickel ou du cobalt (II) présentant ce type de transition magnétique.

O : Phénanthroline

Bipyridyle

$(NCS)_2$

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Mais dans le cas des composés du fer (II) à configuration octaédrique les exemples sont beaucoup plus rares. König [1] étudie le premier cas connu, celui du composé : Fe (*o*-phénanthroline)$_2$ $(NCS)_2$ (*fig.* 3); le composé ferreux analogue du 2.2'-bipyridyle présente le même phénomène. Depuis l'article de König d'autres chélatants organiques ont été mentionnés dans la littérature pour leur aptitude à former avec le fer des composés à transition magnétique [[2], [3], [4]].

De l'examen des divers composés déjà obtenus il semble que ce type de complexes présente les caractères suivants :

a. le fer est lié à six azotes;

b. la liaison est chélatante;

c. les doubles liaisons sont conjuguées et forment avec le fer un cycle résonnant à caractère aromatique;

d. ce cycle est pentagonal;

e. les azotes chélatants sont liés à des carbones.

Ces conditions ne sont pas suffisantes : il faut que le produit ait une configuration octaédrique peu déformée; que les azotes chélatants soient de bons donneurs de liaison π; enfin, l'ion Fe^{++} étant assez volumineux, qu'il n'y ait pas d'empêchement stérique à la formation du composé.

Après avoir synthétisé les deux di-imines suivantes : la pyridinal *p*-tolylimine et la pyridinal isopropylimine (que nous appellerons par la suite L_1

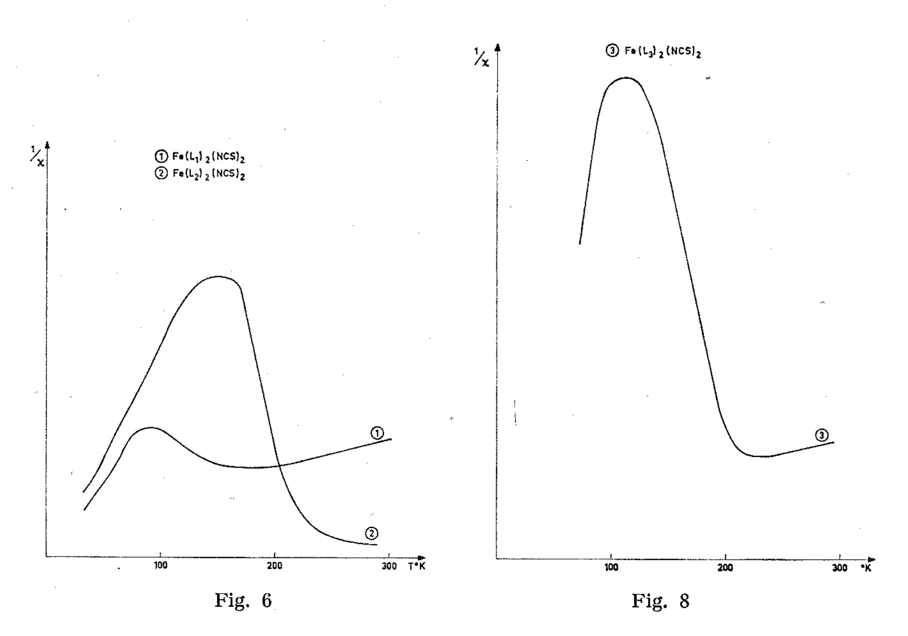


Fig. 6

Fig. 8

Fig. 6. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Fig. 8. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

et L_2) nous avons préparé et obtenu deux produits, non encore décrits jusqu'à présent, de formule respective $Fe(L_1)_2(NCS)_2$ et $Fe(L_2)_2(NCS)_2$. On peut constater, d'après leur formule chimique (*fig.* 4 et 5), que les conditions *a* à *e* sont bien respectées. Et, en effet, ces deux produits présentent bien un phénomène de transition magnétique en fonction de la température (*fig.* 6), phénomène beaucoup plus accusé pour le coordinat L_2 que pour le coordinat L_1. Mais pour les deux composés cette transition est progressive; il en est de même pour tous les composés analogues cités dans la littérature à deux exceptions près : les composés du fer avec l'*o*-phénanthroline et le bipyridyle. Ceux-ci présentent une transition magnétique très brutale, dans un intervalle de 1° au plus.

Pour expliquer ce phénomène on peut invoquer la symétrie des molécules de coordinat (*fig.* 3), les quatre azotes liés au fer ayant exactement les mêmes caractéristiques. Il s'ensuit qu'en modifiant la répartition électronique autour de l'un des deux azotes la symétrie se trouve brisée et qu'on devrait retrouver la transition progressive observée dans les autres composés. Cette modification peut s'obtenir en accrochant un radical sur l'un des

Fig. 7

Fig. 9

Fig. 10

cycles. Nous avons donc, après synthèse du coordinat L_3 (5-méthoxy 1.10-phénanthroline) (*fig.* 7) préparé le composé Fe $(L_3)_2$ $(NCS)_2$. La figure 8 montre bien en effet que l'absence de symétrie des azotes s'accompagne d'un élargissement de la transition. Au contraire, la 4.7-diméthylphénanthroline (*fig.* 9) qui est symétrique présente de nouveau la transition étroite comme l'a montré König [1]. Notre hypothèse pourrait recevoir une confirmation supplémentaire si une bidiazine (par exemple, la bipyridazine) (*fig.* 10) formait un composé ferreux à transition étroite [5].

(*) Séance du 26 juillet 1971.
[1] E. König, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 1968, p. 471.
[2] D. M. L. Goodgame et coll., *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 2031.
[3] H. A. Goodwin et R. N. Sylva, *Austr. J. Chem.*, 20, 1967, p. 479.
[4] J. P. Jesson et S. Trofimcenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3158.
[5] F. H. Case, *J. Inorg. Chem.*, 32, 1967, p. 1591.

Service de Documentation
du C. E. A.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Polarisation d'une électrode à membrane liquide spécifique des ions calcium en présence d'ions sodium en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Claude Gavach**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude de la polarisation de l'électrode à membrane liquide Orion spécifique des ions calcium dans le cas où cette électrode se trouve en contact avec une solution aqueuse de NaCl. Lorsque cette électrode se trouve à la cathode, les courbes intensité-potentiel indiquent un abaissement de la résistance de la membrane liquide.

L'électrode à membrane liquide spécifique des ions calcium commercialisée par Orion a été mise au point par Ross [(1), (2)]. Cette électrode comprend une mince membrane solide de haute porosité imprégnée en permanence d'un échangeur d'ions liquide. Lors de l'utilisation, cette

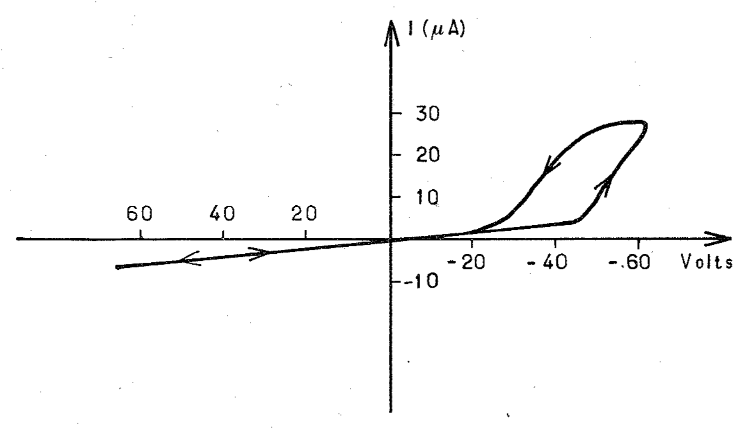


Fig. 1. — Courbe intensité-potentiel obtenue avec l'électrode spécifique des ions Ca^{2+} et une solution aqueuse de NaCl 10^{-3} M

Vitesse de balayage : 0,4 V/s

membrane se trouve interposée entre la solution étudiée d'une part, et, d'autre part, une solution interne de référence : solution de chlorure de calcium en contact avec une électrode métallique Ag-Ag Cl.

Si aucun courant électrique ne traverse la membrane liquide, le potentiel de membrane suit rigoureusement la loi de Nernst lorsque la solution étudiée contient comme seul cation l'ion Ca^{2+}. La présence d'ions Na^{+} en solution avec les ions Ca^{2+} modifie très peu les valeurs d'équilibre de la d. d. p. entre l'électrode et la solution.

On présente ici quelques résultats concernant la variation de la d. d. p. entre l'électrode à membrane liquide et une solution aqueuse de chlorure de sodium lorsqu'un courant électrique traverse la membrane liquide de l'électrode spécifique. On étudie les effets de la polarisation de l'électrode à membrane liquide en contact avec une solution de chlorure de sodium en enregistrant les courbes intensité-potentiel obtenues lorsque la d. d. p. entre l'électrode et la solution varie linéairement dans le temps.

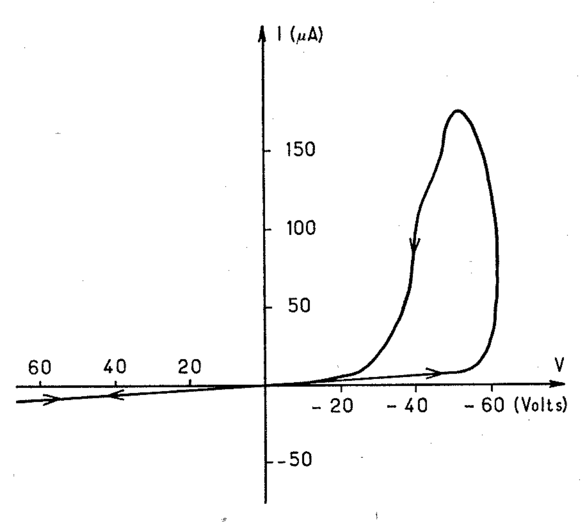


Fig. 2. — Courbe intensité-potentiel obtenue avec l'électrode spécifique des ions Ca^{2+} et une solution aqueuse de NaCl 1 M

Vitesse de balayage : 1,2 V/s

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues au moyen du dispositif à trois électrodes utilisé classiquement pour l'étude voltampérométrique des électrodes métalliques : un générateur de signaux de très basse fréquence pouvant délivrer des signaux triangulaires de 5.10^{-4} Hz et un potentiostat permettent d'imposer entre l'électrode à membrane liquide et une contre-électrode une d. d. p. variant linéairement dans le temps entre + 60 et — 60 V. La contre-électrode est un disque d'argent chloruré de 20 mm de diamètre alors que l'aire de contact entre la membrane de l'électrode et la solution aqueuse ne dépasse pas 2 mm^2.

La d. d. p. entre l'électrode étudiée et une électrode de référence est déterminé au moyen d'un multimètre de haute impédance d'entrée connecté à l'entrée X d'un enregistreur XY dont l'entrée Y est reliée aux bornes d'une résistance étalon placée dans le circuit de polarisation, ce qui permet de mesurer l'intensité du courant qui traverse l'interface formée par la membrane de l'électrode et la solution aqueuse.

Sur les figures 1 et 2 sont représentées les courbes obtenues avec des solutions aqueuses de NaCl 10^{-3} M et 1 M. Lorsque l'électrode se trouve du côté anodique, le système obéit à la loi d'Ohm. La résistance de l'électrode à membrane, comprise entre 5 et 10 MΩ, peut varier d'une membrane à l'autre. Mais, lorsque l'électrode à membrane liquide se trouve du côté cathodique, l'intensité du courant suit la même loi d'Ohm au début du balayage, puis elle croît brusquement et la partie des courbes correspondant au trajet retour se trouve au-dessus de la partie correspondant au

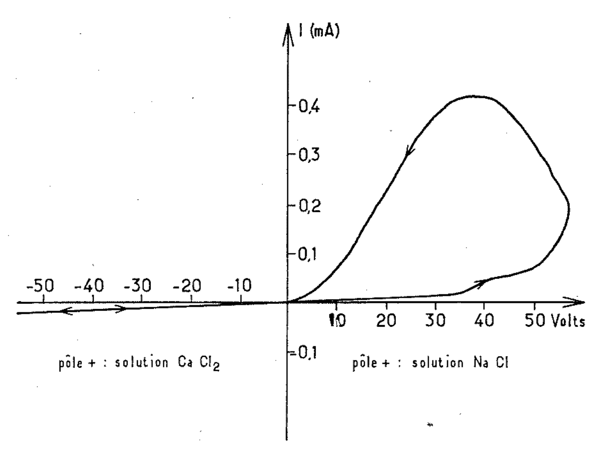


Fig. 3. — Courbe intensité-potentiel obtenue avec une solution de NaCl 10^{-1} M et une solution de $CaCl_2$ 10^{-1} M séparées par une membrane filtrante hydrophobe préalablement imprégnée de l'échangeur d'ions liquide de l'électrode spécifique

trajet aller. L'accroissement de l'intensité dans le domaine de variation non ohmique est d'autant plus élevé que la vitesse de balayage est plus lente et que la concentration en NaCl est plus élevée.

On a pu observer ce même effet avec d'autres ions alcalins. Par contre, en présence d'une solution contenant uniquement un chlorure d'ion alcalino-terreux, la résistance de l'électrode à membrane conserve une valeur constante quelle que soit la polarité de la d. d. p. imposée.

On a vérifié que l'effet observé est bien localisé au niveau de la membrane en substituant à l'électrode étudiée un dispositif permettant d'interposer entre une solution de NaCl et une solution de $CaCl_2$ une membrane filtrante hydrophobe « Millipore », préalablement imprégnée de l'échangeur d'ions liquide qui entre dans la composition de l'électrode à membrane. Le courant est amené par deux disques d'argent chloruré de 20 mm de diamètre et on détermine la d. d. p. de part et d'autre de la membrane imprégnée d'échangeur d'ions liquide au moyen de deux électrodes de référence. Les courbes intensité-potentiel que l'on obtient ainsi ont une allure semblable

à celles obtenues avec l'électrode à membrane liquide (*fig.* 3) et font apparaître un assez large domaine de conductance différentielle négative.

Les effets observés semblent pouvoir s'interpréter par un accroissement de la conductance de la membrane liquide lorsque les ions sodium pénètrent dans celle-ci sous l'effet de la contrainte électrique.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) J. W. Ross, *Science*, 156, 1967, p. 3780.

(2) J. W. Ross dans *Ion Selective Electrodes*, chap. 2, R. A. Durst Edit., National Bureau of Standard Spec. Publ. 314, 1969.

Département
de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
B. P. n° 1018, 34-*Montpellier*,
Hérault.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement réducteur d'organomagnésiens chlorés dissymétriques en solution dans le tétrahydrofuranne.*

Note (*) de MM. **Claude Chevrot, Michel Troupel, Jean-Claude Folest** et **Jacques Périchon**, transmise par M. Georges Champetier.

On montre qu'en solution dans le tétrahydrofuranne les organomagnésiens chlorés dissymétriques s'oxydent par voie électrochimique à diverses microélectrodes solides (platine, or et platine platiné) et qu'ils sont capables de réduire certaines solutions d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires. Ces deux résultats sont comparés et en on déduit un classement qualitatif des propriétés réductrices de ces organomagnésiens.

De nombreuses données chimiques font état du comportement réducteur énergique des solutions d'organomagnésiens RMgX ou R_2Mg [[1] à [4]] où R est un radical hydrocarboné quelconque. Ainsi, en solution dans l'éther éthylique, le bromure d'éthyl-magnésium est capable de réduire les hydrocarbures aromatiques polynucléaires tels que l'anthracène, le naphtacène et le pérylène [1]. De même, Blomberg [2] et Fauvarque [3] ont mis en évidence la formation d'anions radicaux lors de l'action de RMgX ou de R_2Mg sur la fluorénone ou la benzophénone en solution dans le tétrahydrofuranne ou dans l'hexaméthylphosphotriamide. Ce caractère réducteur des organomagnésiens doit être rapproché de celui des composés tels que le butyl-sodium [5] ou le phényl-lithium [6] et serait donc lié à l'oxydation du carbanion R^- plus ou moins complexé par les cations Mg^{2+} ou MgX^+ selon, soit le processus global :

$$2\,R^- \rightarrow R-R + 2\,e^-,$$

soit

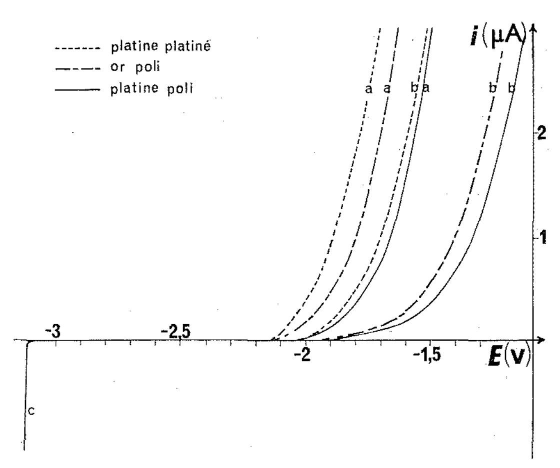
$$R^- \rightarrow R\,(H_{-1}) + 2\,e^- + H^+ \qquad \text{[où } R\,(H_{-1}) \text{ est un alcène]}.$$

Afin de préciser ces propriétés réductrices des organomagnésiens dissymétriques chlorés RMgCl, nous avons en premier lieu étudié dans le tétrahydrofuranne (THF) l'oxydation électrochimique de solutions relativement concentrées (2.10^{-1} à 6.10^{-1} M) de ces composés à des microélectrodes tournantes inattaquables d'or, de platine poli et de platine platiné. De telles solutions sont en effet suffisamment conductrices par elle-même pour permettre des relevés électrochimiques. En second lieu, la réaction chimique d'oxydoréduction entre plusieurs RMgCl en solution dans le THF et différents hydrocarbures aromatiques polynucléaires (ArH) a été étudiée par des relevés voltampérométriques et spectroscopiques.

1. Oxydation électrochimique de solutions de divers RMgCl dans le THF a des microélectrodes solides. — Quelle que soit la nature du métal de l'électrode indicatrice utilisée et celle de RMgCl, les

courbes intensité-potentiel des solutions présentent à un même potentiel de — 3,1 V environ par rapport au système de référence Ag↓/$AgClO_4$ (10^{-1} M) dans le THF, un mur de réduction auquel est associé un dépôt de magnésium sur l'électrode.

Ces courbes présentent d'autre part un mur d'oxydation qui dépend à la fois de la nature de l'organomagnésien et de celle du métal de l'électrode. Pour un organomagnésien donné quelconque, le potentiel d'oxy-



Courbes intensité-potentiel de solutions de RMgCl 6.10^{-1} M dans le THF.
(*a*) Oxydation de $(CH_3)_3CMgCl$ à diverses électrodes indicatrices;
(*b*) » CH_3MgCl à diverses électrodes indicatrices;
(*c*) Réduction de CH_3MgCl et de $(CH_3)_3CMgCl$ à une électrode de platine.

dation est abaissé quand on passe du platine poli, à l'or et enfin au platine platiné (*fig.*). Ce mur d'oxydation est sans conteste dû à l'oxydation de l'organomagnésien selon un processus complexe comme le montre l'effet de la nature du métal de l'électrode sur la position en potentiel de ce mur. On peut supposer que dans un premier stade le carbanion R^- de RMgCl est oxydé en radical $R^\cdot$ lequel pourrait alors se dimériser ou se dismuter en alcane et alcène.

Ces mesures permettent cependant de donner un classement qualitatif des divers composés de Grignard étudiés dans l'ordre décroissant de leur pouvoir réducteur :

tertiobutyl > éthyl > isopropyl, vinyl > *n*-butyl > méthyl > phényl.

2. Réaction de réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires par divers RMgCl en solution dans le THF. — Pour tenter de vérifier la conclusion précédente, nous avons étudié la réaction chimique d'oxydoréduction entre un certain nombre d'ArH et les

mêmes RMgCl. Bien que les potentiels correspondant à la réduction des ArH en leurs anions radicaux ArH·⁻ ([7]) soient tous inférieurs à ceux auxquels l'oxydation des divers RMgCl a été observée ici, nous avons constaté que des anions radicaux ArH·⁻ se formaient dans de nombreux cas, consécutivement à l'addition de ArH dans un excès de RMgCl. Nous avons mené cette étude par tracé des courbes intensité-potentiel à des électrodes de platine ou d'or de solutions constituées de RMgCl (6.10^{-1} M) et d'ArH à des concentrations comprises entre 5.10^{-6} et 5.10^{-4} M.

Lorsque RMgCl s'oxyde assez difficilement par voie électrochimique comme c'est le cas pour C_6H_5MgCl ou CH_3MgCl, les courbes intensité-potentiel des solutions d'ArH, quel que soit ArH, dans le solvant THF-6.10^{-1} M RMgCl présentent seulement une vague de réduction liée à la réduction électrochimique de ArH en ArH·⁻ et éventuellement, si ArH est assez facilement réductible, une seconde vague de réduction correspondant à la réduction électrochimique de ArH·⁻ en $ArH^{=}$. Les relevés voltampérométriques ne présentent alors aucune modification notable durant au moins 6 h.

L'utilisation d'un RMgCl plus facilement oxydable par voie électrochimique tel que CH_3CH_2MgCl fait apparaître tout au moins pour certains hydrocarbures ArH une vague d'oxydation. La position en potentiel de cette vague permet de l'attribuer à l'oxydation électrochimique de ArH·⁻ en ArH. La présence en solution de ArH·⁻ est confirmée par examen du spectre électronique de la solution.

Une série d'expériences analogues nous a permis, d'une part de déterminer les potentiels de réduction en leurs anions radicaux de divers ArH en présence des électrolytes supports RMgCl. D'autre part, on relève une bonne corrélation entre l'ordre des propriétés d'oxydation électrochimique des RMgCl et celui de leurs propriétés réductrices vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques polynucléaires. Ainsi, le pentacène dont le potentiel de première réduction est de — 2,05 V est réduit en son radical anion par tous les RMgCl étudiés. Le naphtacène et le tétraphényl-naphtacène dont les potentiels de première réduction sont respectivement — 2,44 et — 2,36 V ne sont réduits que par $(CH_3)_3CMgCl$, C_2H_5MgCl, $CH_2{=}CHMgCl$ et $(CH_3)_2CHMgCl$; les hydrocarbures dont les potentiels sont inférieurs à — 2,7 V, tel que l'anthracène ou le diphényl-9.10 anthracène, ne sont réduits par aucun des magnésiens étudiés ici, tout au moins dans nos conditions expérimentales (température ordinaire, durée de réaction au maximum de 6 h). Il faut noter que dans les mêmes conditions l'anthracène est réductible par des solutions de butyl-sodium ([5]). Dans de nombreux cas l'anion radical formé chimiquement reste stable plusieurs heures, néanmoins, en plus de la formation de cet anion radical de l'hydrocarbure d'autres réactions peuvent se produire. Ainsi, lors de l'action de $(CH_3)_2CHMgCl$ et de $(CH_3)_3CMgCl$ sur le naphtacène, la réaction débute

normalement par formation de $ArH^{\cdot -}$ lequel se transforme ensuite en une espèce détectable par voltampérométrie et spectrophotométrie mais que nous n'avons pu encore identifier.

En conclusion, les organomagnésiens chlorés sont en solution dans le THF des réducteurs énergiques dont on peut classer électrochimiquement aussi bien que chimiquement, les propriétés réductrices dans l'ordre décroissant suivant :

tertiobutyl MgCl > éthyl MgCl > isopropyl MgCl $\geq$ vinyl MgCl > *n*-butyl MgCl > méthyl MgCl > phényl MgCl.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) F. J. Reinders et R. Prins, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. C 41.
(2) C. Blomberg, H. H. Grootveld, T. H. Gerner, et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.*, 24, 1970, p. 549.
(3) J. F. Fauvarque et E. Rouget, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1355.
(4) Y. Yasuda, N. Kawataba et T. Tsuruta, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1720.
(5) C. Chevrot et J. Périchon, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1971 (sous presse).
(6) H. J. S. Winkler et H. Winkler, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1695.
(7) J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, n° 3, p. 1282.

Laboratoire d'Énergétique électrochimique associé au C. N. R. S., de l'Université Paris VI, École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations de l'alliage de titane TA 6-V 6-E 2 en conditions isothermes après trempe à partir du domaine* ($\alpha + \beta$). Note (*) de MM. **Claude Fontalirand**, **Bernard Hocheid**, **Claude Beauvais**, **Claude Roux** et **Jacques Poirier**, présentée par M. Paul Bastien.

Après préchauffage à 850°C dans le domaine ($\alpha + \beta$), quatre zones de transformation sont mises en évidence :

entre 850 et 750°C, réajustement des compositions et des quantités des phases α, β et γ présentes à l'équilibre au-dessus de 850°C;

— entre 750 et 650°C, même évolution mais avec disparition de γ;

— de M_S = 650°C à 500°C, la décomposition de la martensite α' formée se superpose aux transformations précédentes;

— au-dessous de 500°C, α' reste stable; on note l'apparition de phase ω mise en évidence par mesures de dureté.

Les courbes TTT relatives aux transformations de l'alliage de titane TA 6-V 6-E 2 (6 % Al, 6 % V, 2 % Sn) en conditions isothermes, ont été déterminées ([1]) comme celles du TA 6-V [([2]), ([3])] après mise en solution à haute température dans le domaine de la phase β unique, c'est-à-dire au-dessus de 955°C. Cette mise en solution présente deux inconvénients principaux : en premier lieu, elle entraîne un grossissement exagéré du grain qui s'accompagne de propriétés mécaniques médiocres et rend délicate l'étude de l'alliage par rayons X; en second lieu, ce traitement est très éloigné de la pratique industrielle qui évite les chauffages en phase β unique pour les raisons précédemment évoquées.

C'est pourquoi nous avons entrepris la détermination des courbes TTT après un préchauffage d'une heure à 850°C. Nous savons ([1]) que les phases formées dans ces conditions sont en équilibre; il s'agit de la phase β (C. C.) abondante et riche en vanadium, et de la phase α (H. C.) minoritaire et pauvre en vanadium que pous appellerons β_1 et α_1 pour les distinguer des phases β et α formées à plus basse température; ces deux phases α_1 et β_1 coexistent également avec une troisième phase γ qui est le composé Ti_3Al. Nous rappelons qu'à plus basse température la phase α devient majoritaire, que la phase β s'enrichit en vanadium et que la phase γ disparaît.

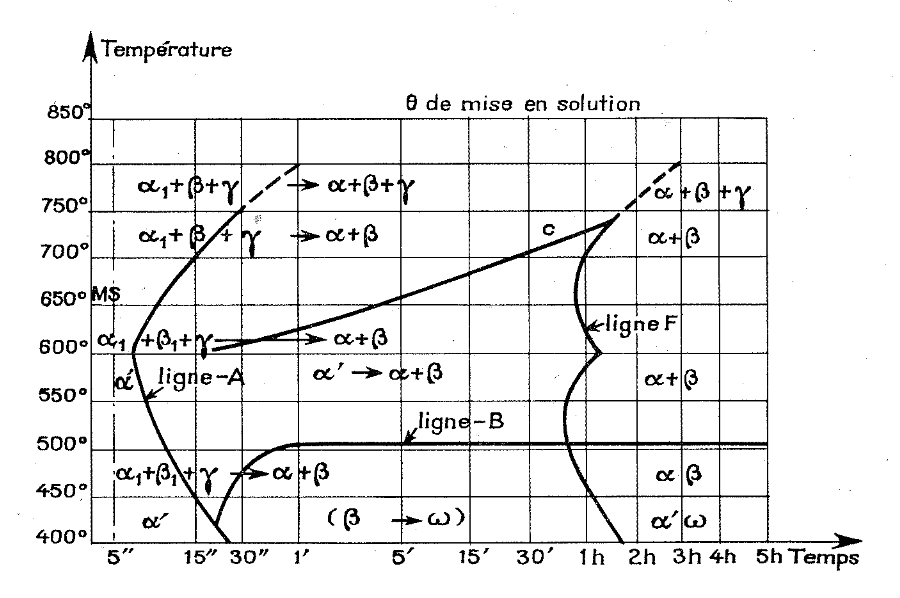
Par trempe énergique au-dessous de la température M_S = 650°C, la phase β_1 se change en phase α' à la suite d'une transformation de type martensitique; par trempe à partir d'une température inférieure à 825°C, la concentration en vanadium de β à l'équilibre dépassant 15 %, une trempe n'aboutirait plus à la formation de martensite α', mais à la rétention de β sursaturé.

ÉTUDE DES TRANSFRORMATIONS EN CONDITIONS ISOTHERMES. — Quatre domaines de température apparaissent nettement (*fig.*)

1. *Au-dessus de* 750°C. — On assiste à un simple réajustement de la composition et des quantités des phases en présence à l'équilibre à 850°C :

(1) $$\alpha_1 + \beta_1 + \gamma \rightarrow \alpha + \beta + \gamma.$$

En avant de la ligne (A) on ne distingue pas micrographiquement l'apparition de nouvelles particules de phases α; il y a probablement un simple



grossissement de la phase α_1 existante. A droite de la ligne (A), par contre, de nouvelles quantités de cette phase semblent apparaître. Le réajustement paraît être terminé au-delà de la ligne (F) à partir de laquelle le paramètre de la phase β devient constant.

2. *Entre* 750°C *et* $M_s = 650$°C. — On peut faire le même commentaire à propos de la ligne (A). Mais, dans ce domaine, la phase γ qui est devenue instable disparaît au-delà de la ligne (C) comme le montrent les rayons X, et tout se passe comme si la réaction globale mise en jeu était la suivante :

(I) $$\alpha_1 + \beta_1 + \gamma \rightarrow \alpha + \beta.$$

Ainsi que le montre la dilatométrie, cette réaction est terminée au-delà de la ligne (F).

3. *Entre* $M_s = 650$ *et* 500°C. — La trempe depuis 850°C jusqu'à ce domaine s'accompagne de l'apparition d'une certaine quantité de martensite α'.

La réaction globale (I) intervient toujours dans ce domaine mais, comme le montrent les rayons X, γ disparaît bien plus vite et cette disparition s'accompagne de l'apparition d'un maximum de α' vers 5 mn entre 600 et 650°C. La micrographie met en évidence l'augmentation de la phase α au bout de temps très courts qui passe par un minimum vers 600°C (nez de la courbe A).

Comme dans deux études précédentes [(1), (2), (3)], il apparaît que la phase α' formée au moment de la trempe se décompose au cours des maintiens isothermes selon la réaction $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ (IV) ainsi que le montre la micrographie (disparition des structures aciculaires au profit de formes plus arrondies).

Lorsque les deux réactions (I) et (IV) sont terminées, au-delà de la ligne (F), il ne reste plus que α et β à l'équilibre.

4. *Au-dessous de* 500°C, — Au dessous de 500°C la martensite α' ne se décompose plus, mais la réaction (I) a toujours lieu.

La dilatométrie permet de déterminer la ligne (F) de fin de transformation (résultats confirmés par la constance du paramètre de β au-delà de 30 mn).

Ajoutons qu'à droite de la ligne (B), la dureté Vickers, qui atteint 400 H_V ne peut se justifier que par l'appariion d'une phase submicroscopique ω.

Conclusions. — Les principales conclusions sont les suivantes :

— La phase γ stable au-dessus de 750°C disparaît rapidement lorsque la température baisse.

— La courbe de fin de transformation affecte la forme déjà rencontrée dans les alliages TA 6-V et TA 6-V 6-E 2.

— La comparaison de la courbe TTT obtenue ici avec celle obtenue après chauffage dans le domaine unique β montre un décalage très net de la première vers les basses températures.

— Une phase submicroscopique qui semble se former par diffusion apparaît entre 500 et 300°C. Il s'agit sans doute de la phase ω.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) F. Quemper, B. Hocheid, C. Beauvais et M. Rapin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 606.

(2) B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais et M. Rapin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1936.

(3) B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais, M. Rapin et C. Roux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 67, 1970, p. 583-590.

C. N. A. M.,
292, *rue Saint-Martin*, 75-*Paris*, 3e.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude du polyhexène-1*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Grandaud**, **Jean-François May**, **Philippe Berticat** et **Georges Vallet**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des propriétés diélectriques, en haute fréquence, du polyhexène-1, en relation avec ses caractéristiques physicochimiques, confirme les hypothèses proposées sur l'origine du pic de relaxation β des polyoléfines du type $(CH_2—CHR—)_n$ où R est le groupement alcoyle.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la structure et de la morphologie sur les propriétés diélectriques et mécaniques dynamiques de certains types de polyoléfines. Les travaux relatifs aux polyéthylènes ([1]), polypropylène ([2]), polybutène-1 ([1]) et polypentène-1 ([3]) ont été précédemment décrits. Cet article résume les résultats préliminaires obtenus sur le polyhexène-1.

Le polyhexène-1 est préparé à partir de l'hexène-1 polymérisé en présence de catalyseurs du type Ziegler-Natta [$TiCl_3$ de Stauffer et $Al(C_2H_5)_2I$] puis purifié par une méthode mise au point pour le polypentène ([3]). Il a été caractérisé par les techniques habituelles (microanalyse, spectroscopie infrarouge et ultraviolette, etc.). Nous nous sommes assurés plus particulièrement qu'il ne contenait pas de traces de catalyseurs. Il a l'aspect d'un polymère amorphe à la température ambiante, ce qui a été confirmé par des expérimentations en diffraction des rayons X et en microcalorimétrie différentielle.

Dans une première étape, nous nous sommes proposé d'étudier ses propriétés diélectriques. Avant d'aborder ce travail, nous avons déterminé ses caractéristiques physicochimiques dont certaines sont décrites dans la littérature [([4]), ([5]), ([6])]. Nous avons développé tout particulièrement l'examen des différentes masses moléculaires moyennes.

La masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$, déterminée par osmométrie, dans le toluène à 65°C, au moyen d'un osmomètre « Mechrolab » type 501 est de 350 000. Le deuxième coefficient de viriel B, calculé à partir de la pente de la droite représentant les variations de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration, est de 9.10^{-4} C. G. S. (formule utilisée : $\pi/C = RT\left(1/\overline{M}_n + BC\right)$ dans laquelle π/C est la pression osmotique réduite, π la pression osmotique, C la concentration, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits).

Une étude de la variation de l'indice de réfraction de solutions du polyhexène dans différents solvants, en fonction de la concentration, a été

réalisée pour la raie verte du mercure au moyen d'un réfractomètre type Pulfrich à la température de 20°C. L'examen des solvants utilisés a montré que l'heptane donnait des variations d'indice suffisamment grandes pour obtenir une bonne précision. Les résultats de cette étude sont reportés sur la courbe de la figure 1, la concentration C de la solution-mère est

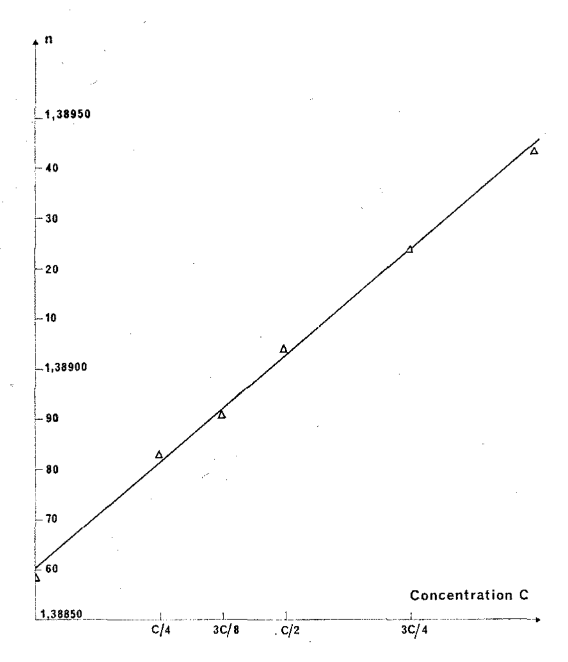


Fig. 1. — Droite représentative des variations de l'indice de réfraction n d'une solution de polyhexène dans l'heptane en fonction de la concentration C (température : 20°C).

de 0,707 g/100 cm^3. La valeur de dn/dc, déterminée à partir de la pente de la droite représentative des variations de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration C est de 0,120 cm^3/g.

Les résultats de l'examen, en diffusion de lumière (raie verte du mercure), des solutions de polyhexène dans l'heptane, au moyen d'un photogoniodiffusiomètre « Sofica » type 42 000 ont permis de tracer le diagramme de Zimm représenté sur la figure 2. La masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_p$ est de 1 100 000, le deuxième coefficient de viriel 3.10^{-4} et le rayon de giration 720 Å. On peut en déduire l'indice de polydispersité $\overline{M}_p/\overline{M}_n$ du polyhexène étudié qui est de 3. Ces études ont été complétées par des mesures viscosimétriques, dans le toluène à 25°C. La valeur de la viscosité intrinsèque obtenue est de 256 cm^3/g.

Certains auteurs [7] ont déterminé les propriétés mécaniques dynamiques du polyhexène-1 en basse et moyenne fréquence. En revanche, il n'y a pas, à notre connaissance, de travaux publiés sur les propriétés diélectriques. Nous avons envisagé cette étude qui rentre dans le cadre de celle plus générale que nous poursuivons sur les polyoléfines [8].

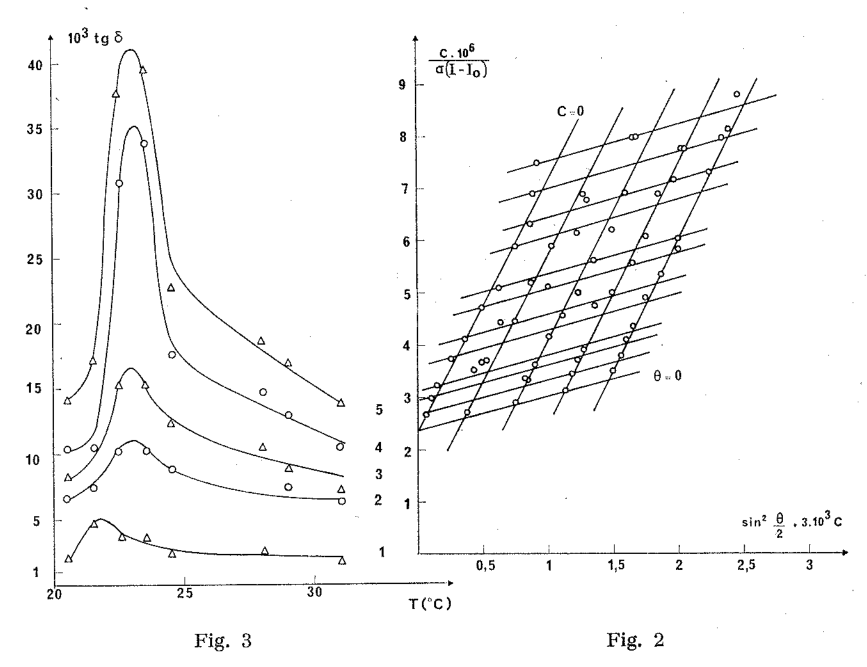


Fig. 3 Fig. 2

Fig. 2. — Diagramme de Zimm;
concentration de la solution mère C = 0,05 g pour 100 cm³.

Fig. 3. — Courbes des variations de la tangente
de l'angle de perte diélectrique tg δ en fonction de la température.
Fréquences. — 1 : 1 MHz; 2 : 2,5 MHz; 3 : 3 MHz; 4 : 4 MHz; 5 : 5 MHz.

Les caractéristiques diélectriques ont été déterminées, dans le domaine de fréquences compris entre 1 et 5 MHz et le domaine de température 20 à 31°C, au moyen de l'appareillage « Wayne Kerr » (oscillateur vidéo, pont B 601, analyseur « Airmec » type 853). Il n'a pas été possible avec la cellule de mesure utilisée, d'accéder à des températures supérieures, en raison du fluage important du polymère. Toutefois, les courbes des variations de la tangente de l'angle de perte diélectrique, représentées sur la figure 3, en fonction de la température, pour diverses fréquences, présentent un maximum dans le domaine exploré qui correspond à une relaxation β. Par ailleurs, la partie réelle ε'_r de la permittivité relative

complexe a une valeur de l'ordre de 2,5. Ces résultats comparés à ceux que nous avons obtenus sur d'autres polyoléfines [(1), (2), (3), (8)] confirment les hypothèses que nous avons émises sur l'origine du pic de relaxation β pour les polyoléfines du type $(-CH_2-CHR-)_n$. Ce serait un mouvement généralisé des chaînes de la partie amorphe par suite de la mise en mouvement des groupements alcoyle R, la taille de ces derniers ayant une importance capitale. Dès à présent, nous complétons cette étude sur le polyhexène par la détermination de ses propriétés mécaniques dynamiques, dans différentes conditions, comparativement à ses propriétés diélectriques.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) P. Lissac, *Propriétés viscoélastiques des polyéthylènes aux fréquences ultrasonores en relation avec leur structure et leur morphologie* (*Thèse*, Lyon, 1970).

(2) C. Smadja, *Étude de l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques dynamiques du polypropylène* (*Thèse*, Lyon, 1967).

(3) D. Convard, Ph. Berticat, J. F. May et G. Vallet, *Contribution à l'étude du polypentène-1* (*J. Chim. Phys.*, à paraître).

(4) W. Cambell et A. C. J. Laven, *J. Appl. Polymer. Se.*, 1, 1959, p. 73.

(5) G. Natta et F. Danusso, *J. Polymer Se.*, 25, 1957, p. 119.

(6) A. Turner Jones, *Die Makro. Chem.*, 71, 1964, p. 1.

(7) S. F. Kurath, E. Passaglia et R. Pariser, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 499.

(8) J. F. May et G. Vallet, *Contribution à l'étude des propriétés électriques de certains types de polymères à l'état solide* (*Rev. Gén. Électr*, à paraître).

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire,
Équipe de Recherche associée
au C. N. R. S.,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition radicalaire du tétrachlorure de carbone et de thiols et esters de thiols en présence de peroxyde de diterbutyle sur des allylcyclohexanes.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Jean-Michel Pabiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient les réactions d'addition radicalaire du tétrachlorure de carbone et de quelques thiols et esters de thiols sur des allylcyclohexanes substitués en présence de peroxyde de diterbutyle comme agent amorceur.

Nous avons précédemment indiqué [([1a]), ([1b]), ([1c])] qu'il était possible de fixer sur la liaison oléfinique de dérivés allyliques par voie radicalaire des composés organiques du soufre, tels que thiols par l'intermédiaire de radicaux libres intervenant transitoirement dans la réaction [([2]), ([3])]. Les radicaux libres sont produits ici par la dissociation thermique du peroxyde de diterbutyle.

Nous avons utilisé les thiols suivants : acide thioglycolique, thioglycolate de méthyle, acide thiolactique, thiophénol que nous avons fait

Tableau I.

Additions sur l'allyl-1 méthyl-3 cyclohexane

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt %
Acide (méthyl-3 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoïque	175-178/$_{0,2}$	1,5032 (20)	43
(méthyl-3 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoate de méthyle	130/$_{0,3}$	1,4882 (22)	70
Acide (méthyl-3 cyclohexyl)-3 propyl-1 thio-2 propanoïque	168/$_{0,05}$	1,4980 (20)	42
(méthyl-3 cyclohexyl)-3 propyl-1 thiobenzène	146-148/$_{0,2}$	1,5562 (20)	72

Additions sur l'allyl-1 méthyl-1 cyclohexane

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt %
Acide (méthyl-4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoïque	156-157/$_{0,1}$	1,4992 (22)	42
(méthyl-4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoate de méthyle	175/$_{16}$	1,5082 (22)	74
Acide (méthyl-4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thio-2 propanoïque	178/$_{1}$	1,4970 (22)	57
(méthyl-4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thiobenzène	134-135/$_{0,3}$	1,5550 (22)	70

Additions sur l'allyl-1 diméthyl-3.4 cyclohexane

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt %
Acide (diméthyl-3.4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoïque	$178/_{0,2}$	1,5027 (22)	40
(diméthyl-3.4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoate de méthyle	$170/_{4}$	1,4900 (22)	55
Acide (diméthyl-3.4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thio-2 propanoïque	$168/_{0,2}$	1,4999 (22)	55
(diméthyl-3.4 cyclohexyl)-3 propyl-1 thiobenzène	$138\text{-}140/_{0,1}$	1,5503 (22)	66

Additions sur l'allyl-1 diméthyl-3.5 cyclohexane

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt %
Acide (diméthyl-3.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoïque	$175\text{-}180/_{0,2}$	1,5054 (19)	50
(diméthyl-3.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoate de méthyle	$138\text{-}140/_{0,2}$	1,4887 (19)	48
Acide (diméthyl-3.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thio-2 propanoïque	$173\text{-}174/_{0,6}$	1,4965 (19)	60
(diméthyl-3.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thiobenzène	$155\text{-}157/_{0,3}$	1,5526 (19)	61

Additions sur l'allyl-1 diméthyl-2.5 cyclohexane

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt %
Acide (diméthyl-2.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thioéthanoïque	$170/_{0,09}$	1,5021 (22)	38
Acide (diméthyl-2.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thio-2 propanoïque	$163/_{0,5}$	1,5030 (22)	40
(diméthyl-2.5 cyclohexyl)-3 propyl-1 thiobenzène	$144\text{-}145/_{0,2}$	1,5575 (22)	45

réagir sur des allylcyclohexanes substitués : allyl-1 méthyl-3 cyclohexane, allyl-1 méthyl-4 cyclohexane, allyl-1 diméthyl-3.4 cyclohexane, allyl-1 diméthyl-3.5 cyclohexane, allyl-1 diméthyl-2.5 cyclohexane. Le mode opératoire est indiqué dans une Note précédente ([1a]).

Les résultats sont groupés dans le tableau I.

ADDITION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE. — La fixation du tétrachlorure de carbone sur la double liaison de la chaîne allylique en présence de peroxyde de diterbutyle est une addition radicalaire qui suit un mécanisme en chaîne.

Le radical initiateur coupe une liaison C—Cl pour donner le radical libre initial $CCl_3^{\bullet}$: l'énergie nécessaire 39,8 kcal par mole étant assez faible.

$$(CH_3)_3CO^{\bullet} + CCl_4 \rightarrow (CH_3)_3COCl + CCl_3^{\bullet}$$
$$CCl_3^{\bullet} + R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2CCl_3$$
$$R{-}CH_2{-}\underset{\bullet}{C}H{-}CH_2{-}CCl_3 + CCl_4 \rightarrow R{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2CCl_3 + CCl_3^{\bullet}$$

TABLEAU II.

Produits	É (°C/mm Hg)	n_D (°C)	Rdt %
Tétrachloro-1.1.1.3 cyclohexyl-4 butane	154-155/$_{12}$	1,5040 (22)	54
Tétrachloro-1.1.1.3 cycloheptyl-4 butane	120/$_1$	1,5058 (23)	50
Tétrachloro-1.1.1.3 (méthyl-3) cyclohexyl-4 butane	157-159/$_{17}$	1,6887 (14)	46
Tétrachloro-1.1.1.3 (méthyl-4) cyclohexyl-4 butane	175/$_{16}$	1,5082 (22)	48
Tétrachloro-1.1.1.3 (diméthyl-3.4) cyclohexyl-4 butane	200/$_{28}$	1,5085 (24)	52
Tétrachloro-1.1.1.3 (diméthyl-3.5) cyclohexyl-4 butane	154/$_{19}$	1,6880 (14)	55
Tétrachloro-1.1.1.3 (diméthyl-2.5) cyclohexyl-4 butane	132/$_{12}$	1,4973 (22)	30

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on porte à la température de 110°C pendant 60 h un mélange de 1/10 de mole de dérivé allylique, 4/10 de mole de tétrachlorure de carbone et 10 % en poids de peroxyde par rapport au dérivé allylique.

Après refroidissement, on traite la solution avec 10 cm³ de solution d'hydrosulfite de sodium à 10 %, afin d'éliminer le peroxyde qui n'aurait pas été décomposé. La solution est décantée, lavée à l'eau, séchée et soumise à une distillation fractionnée sous pression réduite.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) (*a*) J. F. PALLAUD et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2150; (*b*) J. M. PABIOT et R. PALLAUD, *Ibid.*, 271, série C, 1970, p. 150; (*c*) A. GAIFFE et J. CASTANET, *Ibid.*, 271, série C, 1970, p. 1012.
(2) M. S. KHARASH, A. T. READ et F. R. MAYO, *Chemistry and Industry*, 57, 1938, p. 752.
(3) JONES et REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2452.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation chromique des œstratriènes*-1.3.5 (10) : *céto-acides provenant des acétoxy*-3 *œstratriènes*. Note (*) de MM. **Pierre Döé de Maindreville** et **Bernard Gastambide**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les produits neutres résultant de l'oxydation chromique des méthoxy-3 ou acétoxy-3 œstratriènes-1.3.5 (10) ont des structures conformes à celles trouvées dans la littérature. Par contre, les acétoxy-3 œstratriènes conduisent, comme les composés méthoxylés correspondants, à des céto-acides **7** dont la structure est différente de celle **5** proposée par d'autres auteurs.

Les premiers chercheurs ayant étudié l'action du trioxyde de chrome sur un œstratriène-1.3.5 (10) substitué en 3 semblent avoir été Longwell et Wintersteiner (1) : par oxydation du diacétoxy-3.17 β œstratriène **1** (R = Ac; R′ = β-OAc, H), appelé encore diacétate d'œstradiol, ces auteurs ont abouti au composé neutre **2** (R = Ac) carbonylé en 6, et ont isolé par extraction à l'aide d'une solution de carbonate de sodium un céto-acide **5** issu de la scission du cycle B avec perte d'un méthylène.

Suzuki (2), en utilisant un mode opératoire identique, a obtenu, à partir du méthoxy-3 acétoxy-17 β œstratriène **1** (R = CH_3; R′ = β-OAc, H), un cétol **3** et un céto-acide **7** provenant de la scission du cycle C. Or, l'oxydation (3) du même composé par le réactif de Jones (4) avait conduit au composé oxo-6 **2** (R = CH_3). En raison de cette contradiction, Cambie [(5), (6)] a étudié le comportement d'œstratriènes méthoxylés et acétoxylés vis-à-vis du trioxyde de chrome. Ses travaux peuvent se résumer partiellement ainsi : quand un méthoxy se trouve sur le carbone 3, le cétol **3** est le produit majoritaire de la fraction neutre accompagné des composés **2** et **4** obtenus avec de faibles rendements; de même, le seul acide **7** que l'on isole provient de la scission du cycle C. Quand le substituant en 3 est un acétoxy, l'unique produit obtenu à partir de la fraction neutre est le composé **2**, carbonylé en 6; l'acide **5**, non isolé, est transformé en une énol-lactone **6** (R′ = H_2).

Nous avons examiné à nouveau ces oxydations : quand un méthoxy existe en 3, les résultats obtenus confirment les travaux de Cambie, ceci dans plusieurs séries différentes (R′ = H_2; O; β-OAc, H). Par contre, à partir d'un composé **8** (R = Ac) ayant un substituant acétoxy sur le carbone 3, nous avons obtenu, parmi les substances extractibles par une solution de carbonate de sodium et avec un rendement de 70 ou de 31 % selon que l'on se réfère à cette fraction ou au produit initial, un céto-acide **9** (R = Ac) différent du composé **5** décrit; ce dernier n'a pu être mis en évidence, même en opérant sur les esters méthyliques.

Une preuve de la structure **9** proposée a été obtenue par voie chimique. L'action de l'anhydride chromique dissous dans de l'acide acétique contenant 15 % d'eau sur le diacétoxy-3.17 β œstratriène **8** (R = Ac) pen-

R = CH_3 ou R = Ac

dant 24 h à la température ordinaire selon le processus classique [(1), (2)] conduit au céto-acide **9** (R = Ac), $C_{22}H_{26}O_7$: Rdt 31 %; F 149-150°; $[\alpha]_D$ − 16°; spectre de masse : $M^+ = 402$; infrarouge : 1755, 1734, 1715, 1683 cm^{-1}; ultraviolet : 251 nm (log $\varepsilon = 4{,}26$); RMN à 60 Mc, TMS int. : $\delta = 7{,}0$ (*m* : H-2 et H-4); 8,0 (*d* : $J_{1,2} = 9$ Hz; H-1). Le céto-acide **9**

(R = Ac) est traité, à la température ordinaire, par de la potasse méthanolique pendant 8 h ce qui permet d'obtenir le composé **10**, $C_{18}H_{22}O_5$: Rdt 82 %; F (déc.) 156-157°; $[\alpha]_D$ — 9°,5; spectre de masse : $M^+-18=300$; infrarouge : 1710, 1675 cm^{-1}; ultraviolet : 274 (4,22). Ce dernier, par action du diazométhane en solution éthérée, conduit à l'ester **11**, non isolé, qui est acétylé par le mélange anhydride acétique-pyridine. On obtient ainsi le composé **12**, $C_{22}H_{28}O_6$: Rdt 90 %; F 94°,5; $[\alpha]_D$ — 17°; infrarouge : 1733, 1675 cm^{-1}; ultraviolet : 273 (4,31); RMN : 6,75 (*m* : H-2 et H-4); 7,95 (*d* : $J_{1,2} = 9$; H-1).

En utilisant toujours le même processus d'oxydation, on transforme le méthoxy-3 acétoxy-17 β œstratriène **8** ($R = CH_3$) en acéto-acide **9** ($R = CH_3$) de structure connue ([5]), $C_{21}H_{26}O_6$: Rdt 34 %; F 142-143°; $[\alpha]_D$ — 15°; spectre de masse : $M^+ = 374$; infrarouge : 1728, 1712, 1670 cm^{-1}; ultraviolet : 272 (4,24); RMN : 6,75 (*m* : H-2 et H-4); 7,95 (*d* : $J_{1,2} = 9$; H-1). Le céto-acide **9** ($R = CH_3$) est méthylé quantitativement par le diazométhane : le céto-ester **12**, $C_{22}H_{28}O_6$, F 94°,5, ainsi obtenu est identique à l'échantillon préparé par la voie mentionnée plus haut, ceci d'après le point de fusion des produits mélangés et par comparaison des spectres infrarouge et ultraviolet.

Nous avons également étudié les séries **1** (R = Ac), acétoxylées en 3 où le radical R′ correspond à deux atomes d'hydrogène ou à un oxygène cétonique.

Les résultats obtenus permettent d'affirmer ceci : contrairement à la littérature, quelle que soit la nature du substituant, méthoxy ou acétoxy, porté par le carbone 3, les céto-acides résultant de l'oxydation chromique des œstratriènes possèdent tous la même structure **7**; la scission affecte donc toujours le cycle C.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

([1]) B. Longwell et O. Wintersteiner, *J. Biol. Chem.*, 133, 1940, p. 219.

([2]) Y. Suzuki, Jap. Patent n° 17 831, 1964.

([3]) R. C. Cambie, L. N. Mander, A. K. Bose et M. S. Manhar, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 409.

([4]) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 39.

([5]) R. C. Cambie et T. D. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 2603.

([6]) R. C. Cambie, V. F. Carlisle, C. J. Le Quesne et T. D. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 1234.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
B. P. : 347,
51-*Reims, Marne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques additions diéniques de composés éthènesulfoniques.* Note (*) de M. **Georges Lonchambon**, présentée par M. Henri Moureu.

Préparation de nouveaux dérivés des méthyl-1 et chloro-1 (vinyl, aryl et aryloxysulfonyl)-4 cyclohexènes, par addition diénique de l'acide éthène-sulfonique, de ses dérivés (chlorure, esters, sulfonamide), et d'arylvinylsulfones. La décomposition thermique du chloro-1 chlorosulfonyl-4 cyclohexène permet d'obtenir le dichloro-1.4 cyclohexène, composé encore inconnu.

Les additions diéniques de l'acide éthènesulfonique (I, Z = OH) et de son sulfochlorure (I, Z = Cl) avec des diènes tels que l'hexachlorocyclopentadiène et le diphénylisobenzofuranne ont déjà fait l'objet de recherches de notre part [(1), (2)]. Cette synthèse méritait d'être généralisée au cas du butadiène (II) et de certains de ses dérivés, l'isoprène (III) et le chloroprène (IV), en vue de trouver de nouveaux produits à activités phytosanitaires.

La réaction entre le butadiène (II) et le chlorure d'éthènesulfonyle (I, Z = Cl), déjà effectuée par d'autres (3), a été étendue aux esters de l'acide éthènesulfonique, tels que ceux de méthyle (I, Z = OCH_3) et de phényle, de chloro-4 et dichloro-2.4 phényle (I, Z = OC_6H_5, OC_6H_4Cl-4, $OC_6H_3Cl_2$-2.4). Ces philodiènes, très réactifs, se condensent facilement, à 80°, dans les solvants usuels, pour donner les esters correspondants (V *b* à V *e*) de l'acide cyclohexènesulfonique-4. L'ester méthylique (V *b*) est particulièrement hydrolysable en l'acide (V *a*), composé qui ne peut être obtenu par synthèse diénique à partir de l'acide éthènesulfonique (I, Z = OH), en raison de polymérisations importantes.

Ces produits chlorophénylés présentant une certaine activité phytosanitaire, nous avons préparé incidemment quelques sulfones cyclohexéniques analogues, (V *f* à V *g*) et partir des chloro-4 et dichloro-2.4 phénylvinylsulfones (I, Z = C_6H_4Cl-4, $C_6H_3Cl_2$-2.4) alors que le composé le plus simple, le phénylsulfonyl-4 cyclohexène avait déjà été préparé antérieurement (3).

Parmi les dérivés du butadiène, l'isoprène et surtout le chloroprène ont retenu notre attention.

Ainsi, le méthyl-2 butadiène (III) réagit plus vite que le butadiène avec les éthènesulfonates de chloro-4 et de dichloro-2.4 phényle pour donner les esters : chloro-4 et dichloro-2.4 phénoxysulfonyl-4 méthyl-1 cyclohexène (VI *a* et VI *b*).

D'autre part, avec les chloro-4 et dichloro-2.4 phénylvinylsulfones (I, Z = C_6H_4Cl-4 et $C_6H_4Cl_2$-2.4) on obtient les chloro-4 et dichloro-2.4 phénylsulfonyl-4 méthyl-1 cyclohexènes (VI *c*, VI *d*).

Tous les produits précédents n'existent que sous une seule forme stéréochimique (la séparation chromatographique ne donne qu'un seul isomère qui est la forme endo d'après les indications des spectres RMN). D'autre part, les positions relatives du méthyle et des groupements sulfonés ont été établies par aromatisation de l'enchaînement cyclohexénique. C'est ainsi que le (chloro-4 phénylsulfonyl)-4 méthyl-1 cyclohexène (VI *c*), déshydrogéné (palladium à 10 % sur carbone), fournit la chloro-4′ méthyl-4 diphénylsulfone, composé connu (4).

IV III II I VI VII V VIII IX

V : a) Z = OH ; b) Z = OCH_3
c) Z = OC_6H_5
d) Z = $OC_6H_4Cl(4)$
e) Z = $OC_6H_3Cl_2(2,4)$
f) Z = $C_6H_4Cl(4)$
g) Z = $C_6H_3Cl_2(2,4)$

VI : a) Z = $OC_6H_4Cl(4)$
b) Z = $OC_6H_3Cl_2(2,4)$
c) Z = $C_6H_4Cl(4)$
d) Z = $C_6H_3Cl_2(2,4)$

VII : a) Z = OH ; b) Z = Cl
c) Z = OC_6H_5
d) Z = $OC_6H_4Cl(4)$
e) Z = $OC_6H_3Cl_2(2,4)$
f) Z = NH_2 ; g) Z = $CH{=}CH_2$
h) Z = $C_6H_4Cl(4)$
i) Z = $C_6H_3Cl_2(2,4)$

La synthèse diénique avec le chloroprène (IV) a fait l'objet d'une étude plus approfondie. Le chlorobutadiène et l'acide éthènesulfonique (I, Z = OH) ne donne pas l'acide chloro-1 cyclohexène sulfonique-4 (VII *a*) (polymérisation), mais le produit a pu être obtenu par hydrolyse du chlorure correspondant (VII *b*) préparé à partir du chlorure d'éthènesulfonyle (I, Z = Cl).

Le chloro-1 chlorosulfonyl-4 cyclohexène (VII *b*), bien que distillable sous pression réduite, se décompose par chauffage prolongé en libérant du dioxyde de soufre pour donner le dichloro-1.4 cyclohexène, $C_6H_8Cl_2$, $\acute{E}_{0,25}$ 74°, composé encore inconnu. Notons au passage que l'on a ici une manière de préparer ce composé dichloré, par une méthode relativement simple à partir de réactifs facilement accessibles.

On a entrepris ensuite l'étude de la condensation des éthènesulfonates d'aryle, de l'éthènesulfonamide, ainsi que des arylvinylsulfones avec le chloroprène. Les éthènesulfonates de phényle, de chloro-4 et de dichloro-2.4 phényle (I, Z = OC_6H_5, OC_6H_4Cl-4, $OC_6H_3Cl_2$-2.4) fournissent bien les chloro-1 aryloxysulfonyl-4 cyclohexènes correspondants (VII *c*, VII *d*, VII *e*). De plus, l'éthènesulfonamide (I, Z = NH_2) réagit avec le chloroprène, pour donner le dérivé attendu, le chloro-1 sulfamoyl-3 cyclohexène (VII *f*), composé qui peut, d'ailleurs être obtenu par action de l'ammoniac sur le chloro-1 chlorosulfonyl-4 cyclohexène (VII *b*).

Le chloroprène réagit encore avec les vinylsulfones. Ainsi, avec les chloro-4 et dichloro-2.4 phénylvinylsulfones (I, Z = C_6H_4Cl-4 et $C_6H_3Cl_2$-2.4), on obtient les chloro-1 (chloro-4 et chloro-2.4 phénylsulfonyl)-4 cyclohexènes (VII *h*, VII *i*).

CONSTANTES DES PRODUITS :

Dérivés sulfonés du cyclohexène (V) :

(V *a*) Sulfo-4, $C_6H_{10}O_3S$; F_{inst} 53°.
(V *b*) Méthoxysulfonyl-4, $C_7H_{12}O_3S$; $É_{1,5}$ 125°, n_D^{20} 1,4414.
(V *c*) Phénoxysulfonyl-4, $C_{12}H_{14}O_3S$; $É_{0,5}$ 135°, n_D^{20} 1,5392.
(V *d*) Chloro-4 phénoxy, $C_{12}H_{13}O_3S$; F_{inst} 56°.
(V *e*) Dichloro-2.4 phénoxy, $C_{12}H_{12}Cl_2O_3S$; $É_{0,5}$ 163-165°, F_{inst} 50°.
(V *f*) Chloro-4 phénylsulfonyl-4, $C_{12}H_{13}ClO_2S$; F_{inst} 80°.
(V *g*) Dichloro-2.4 phénylsulfonyl-4, $C_{12}H_{12}Cl_2O_2S$; F_{inst} 116-117°.

Dérivés sulfonés du méthyl-1 cyclohexène (VI) :

(VI *a*) Chloro-4 phénoxysulfonyl-4, $C_{13}H_{15}ClO_3S$; F_{inst} 66°.
(VI *b*) Dichloro-2.4 phénoxysulfonyl-4, $C_{13}H_{14}Cl_2O_3S$; F_{inst} 50°.
(VI *c*) Chloro-4 phénylsulfonyl-4, $C_{13}H_{15}ClO_2S$; F_{inst} 80°.
(VI *d*) Dichloro-2.4 phénylsulfonyl-4, $C_{13}H_{14}Cl_2O_2S$; F_{inst} 116°.

Dérivés sulfonés du chloro-1 cyclohexène (VII) :

(VII *a*) Sulfo-4, $C_6H_8O_3S$; F_{inst} 54°.
(VII *b*) Chlorosulfonyl-4, $C_6H_8ClO_2S$; $É_{0,25}$ 84°, n_D^{19} 1,5120.
(VII *c*) Phénoxysulfonyl-4, $C_{12}H_{13}ClO_3S$; $É_{0,25}$ 165°, F_{inst} 67°.
(VII *d*) Chloro-4 phénoxysulfonyl-4, $C_{12}H_{12}Cl_2O_3S$; $É_{0,25}$ 170°, F_{inst} 76°.
(VII *e*) Dichloro-2.4 phénoxysulfonyl-4, $C_{12}H_{11}Cl_3O_3S$; $É_{0,25}$ 195°, n_D^{18} 1,5610.
(VII *f*) Aminosulfonyl-, $C_6H_{10}ClNO_2S$; F_{inst} 122°.
(VII *g*) Vinylsulfonyl-4, $C_8H_{11}ClO_2S$; $É_{0,5}$ 145°, n_D^{18} 1,5330.
(VII *h*) Chloro-4 phénylsulfonyl-4, $C_{12}H_{12}Cl_2O_2S$; $É_{0,25}$ 230°, F_{inst} 152°.
(VII *i*) Dichloro-2.4 phénylsulfonyl-4, $C_{12}H_{11}Cl_3O_2S$; $É_{0,25}$ 200°, F_{inst} 101°.
(VIII) Bis (chloro-1 cyclohexène-1 yl-4) sulfone, $C_{12}H_{16}ClO_2S$; F_{inst} 180°.
(IX) Bis (chloro-4 phényl)-1 sulfone; $C_{12}H_{12}Cl_2O_2S$; F_{inst} 149°, Litt. 149-151° (4).

La divinylsulfone (I, Z = CH=CH_2) réagit dans les conditions habituelles avec le chloroprène pour donner d'abord un produit de monoaddition, le chloro-1 vinylsulfonyl-4 cyclohexène (VII *g*), puis, avec un excès de chloroprène, le composé de diaddition, la bis (chloro-1 cyclohexène-1 yl-4) sulfone (VIII).

Les positions respectives des fonctions chlore et sulfonyle, indiquées pour ces dérivés, s'accordent avec les spectres RMN. Une démonstration chimique peut être donnée avec la sulfone (VII *h*), laquelle, bromée par le N-bromosuccinimide (en présence de peroxyde de benzoyle) puis débromhydratée (triéthylamine) conduit à la bis (chloro-4 phényl)-1 sulfone (IX), composé connu (4), F_{inst} 149-151°.

Un certain nombre d'autres produits ont été préparés. Ils feront l'objet d'une publication dans une autre revue.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) A. Étienne, A. Le Berre et G. Lonchambon, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 247.

(2) A. Le Berre et G. Lonchambon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4328.

(3) H. R. Snyder, H. V. Anderson et D. P. Hallada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3258 et 74, 1952, p. 5596.

(4) L. Velluz, R. Joly et R. Bucourt, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 114.

Laboratoire de Chimie industrielle,
Conservatoire National
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris*, 3e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydation de furannes polycycliques.*
Note (*) de MM. **Jean-Jacques Basselier**, **Jean-Claude Cherton** et **Jean Caille**, présentée par M. Henri Normant.

La photooxydation des furannes polycycliques **4**, **9** et **15** conduit à des composés dérivant d'endoperoxydes-1.4 ou d'endoperoxydes-1.2, un endoperoxyde-1.2 ayant été effectivement isolé dans le cas du diméthyl-2.3 benzofuranne **15** *a*.

Les furannes réagissent sur l'oxygène photochimiquement excité pour conduire à des endoperoxydes à structure d'ozonides, généralement caractérisés par leurs produits de méthanolyse ou de fragmentation [([1a]), ([1b]), ([1c])]. Dans le cas du photooxyde **1** du tétraphénylfuranne, ont été observées différentes évolutions ([2]) dont l'une (*fig.* 1) peut s'interpréter ([3]) par une isomérisation de l'endoperoxyde-1.4 **1** en endoperoxyde-1.2 **2**.

Les résultats que nous présentons concernent des furannes pour lesquels on pouvait envisager, lors de l'addition de l'oxygène excité singulet, soit la formation d'un endoperoxyde-1.4 suivie éventuellement de son réarrangement en endoperoxyde-1.2, soit une compétition entre la formation des deux peroxydes.

Résultats. — La photooxydation sensibilisée (bleu de méthylène) du furanne **4** [préparé selon ([4])] dans l'acétone comme solvant, n'a pas permis d'isoler les endoperoxydes **5** ou **6**, même en opérant à basse température, mais conduit à l'époxydicétone **7** (50 %) et au céto-ester **8** (13 %).

Le composé **7** (F 240°C, $C_{28}H_{18}O_3$, $\nu_{C=O} = 1\,690$ et $1\,670\ cm^{-1}$) est obtenu également (22 %), à côté de **8** (10 %) en oxydant le furanne **4** par l'eau oxygénée acétique. En outre, il se réduit en furanne **4** par le zinc acétique (40 %). Ces propriétés sont toutes à rapprocher de celles qui ont été observées pour l'époxy-2.3 tétraphényl-1.2.3.4 butanedione-1.4 [([2]), ([5])].

La structure proposée pour le composé **8** (F 182°C, $C_{28}H_{18}O_3$, $\nu_{C=O} = 1\,740$ et $1\,670\ cm^{-1}$) est en accord avec son obtention (56 %) par oxydation chromique, selon ([5]) du furanne **4** dans l'acide acétique.

La photooxydation sensibilisée (bleu de méthylène) du furanne **9** F 198-200°C, $C_{26}H_{16}O$ ([6]), en solution dans le méthanol ou l'acétone, conduit à l'ester d'énol **12** (96 %), qui doit dériver de la scission de l'endoperoxyde-1.2 **11**. Celui-ci n'a pu être isolé, même en opérant à basse température, mais sa présence est suggérée par l'observation d'une luminescence induite lors du réchauffement des solutions de photooxydation additionnées de diphénylisobenzofuranne ([7]).

Le composé **12** (F 142-144°C, $C_{26}H_{16}O_3$; $\nu_{C=O} = 1\,735$ et $1\,715\ cm^{-1}$) a été synthétisé indépendamment par action du chlorure de benzoyle sur l'acénaphtone **14** qui fournit également le dérivé **13** (17 %) [F 230°C, $\nu_{C=O} = 1\,735$ et $1\,670\ cm^{-1}$ (6)] (*fig.* 1).

Fig. 1

Les benzofurannes **15** *a* à **15** *e* (8) (*fig.* 2) ont été également soumis à la réaction de photooxydation sensibilisée. Il faut noter que la photooxydation du composé **15** *a* vient de faire l'objet d'une Communication récente (9) établissant que cette réaction conduit au composé dicarbonylé **17** *a*, par l'intermédiaire postulé du dioxétanne **16** *a*. En opérant

dans des conditions (solvant : acétone, sensibilisateur : bleu de méthylène, température : — 78°C) différentes de celles qui ont été décrites, nous avions pour notre part isolé le dioxétanne **16** *a*, $F_{déc}$ 110°C, $C_{10}H_{10}O_3$; analyse : calculé %, C 67,4; H 5,66; O 26,94; trouvé %, C 67,18; H 5,66; O 26,94. La structure de ce composé est établie par l'obtention, au chauffage, de l'acétylacétoxybenzène **17** *a*, réaction accompagnée de luminescence, ce qui semble être une caractéristique de la décomposition de composés de ce type ([7]). De plus, sa réduction par la thiourée dans le méthanol conduit au diol **18** *a* lui-même oxydé en **17** *a* par le tétracétate de plomb (*fig.* 2).

	R_1	R_2	R_3
a	H	CH_3	CH_3
b	OCH_3	Φ	H
c	OCH_3	CH_3	Φ
d	H	$COCH_3$	H
e	H	C_2H_5	COΦ

Fig. 2

Dans le cas des furannes **15** *b* et **15** *c*, l'étude par RMN à basse température des liqueurs de photooxydation montre que les dioxétannes correspondants ont un temps de vie très bref en solution ([6]), ce qui nous a dissuadés de chercher à les isoler. Ces dioxétannes évoluent avec des rendements de l'ordre de 60 % vers les produits de coupure correspondants **17** *b* ($C_{15}H_{12}O_4$, F 108°C) et **17** *c* ($C_{16}H_{14}O_4$, F 64°C).

Enfin, comme on pouvait le prévoir, du fait du caractère électrophile de l'oxygène singulet, la présence de groupements attracteurs d'électrons sur les sommets 2 et 3 rend les furannes correspondants (**15** *d* et **15** *e*) inertes à la photooxydation.

Discussion. — On pouvait envisager pour les furannes arylés **4** et **9** un comportement voisin de celui du tétraphénylfuranne. C'est effectivement ce que l'on observe dans le cas de **4** où la formation des deux composés de scission **7** et **8** manifeste la présence des deux peroxydes **5** et **6**. Dans le cas du furanne **9** l'obtention du seul produit **12** implique l'intervention de l'endoperoxyde-1.2 **11**. On peut se demander si les endoperoxydes-1.2 **11**, de même que **6**, résultent d'une addition directe de l'oxygène singulet sur les furannes respectifs **9** et **4**, ou d'une isomérisation complète ou partielle des peroxydes-1.4 correspondants **10** et **5**.

Enfin, dans le cas des benzofurannes, des calculs théoriques ont montré que la liaison 2.3 possède un caractère de double liaison isolée [10]. On pouvait, par suite, s'attendre à la formation directe d'un endoperoxyde-1.2, ce qui semble être confirmé par la spectrographie RMN qui n'a pas permis, même en opérant à basse température (— 78°C) de déceler la présence d'un endoperoxyde de type 1.4.

Des études des intermédiaires dans la photooxydation de furannes apparentés à **4** et **9** et des cinétiques de la formation et de la scission des endoperoxydes-1.2 en série benzofurannique sont en cours.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) (*a*) C. S. FOOTE, G. O. SCHENCK et coll., *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2583; (*b*) J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 626; (*c*) C. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 516.

(2) H. H. WASSERMAN et A. LIBERLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2086.

(3) J.-P. LE ROUX et J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 271, 1970, série C, p. 461.

(4) F. CAUMARTIN, *Thèse*, Paris, 1968.

(5) R. E. LUTZ et coll., *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1111.

(6) Ces résultats seront publiés ultérieurement.

(7) J.-J. BASSELIER et J.-P. LE ROUX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1366.

(8) Les furannes **15** *a* et **15** *e* ont été fournis par M. P. Demerseman et préparés selon : M. BISAGNI, N. G. PH. BUU-HOÏ et R. ROYER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3688, pour **15** *a* et **15** *d*; R. ROYER et C. HUDRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 933-943, pour **15** *b*, **15** *c* et **15** *e*.

(9) G. RIO et J. BERTHELOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1705.

(10) O. CHALVET, R. ROYER et P. DEMERSEMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1483.

Équipe de Recherches associée au C. N. R. S., Oxydation et Photooxydation, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques synthèses asymétriques en série organostannique*. Note (*) de MM. **Alain Rahm**, **Michel Pereyre**, **Jacques Valade** et **Raymond Calas**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse de composés organostanniques optiquement actifs, à carbone asymétrique directement lié à l'étain, a été réalisée par hydrostannation d'esters α-éthyléniques chiraux, puis élimination du centre inducteur; la pureté optique est évaluée par des méthodes indirectes.

Dans la série des esters cinnamiques où le sens de l'hydrostannation est inversé, on réalise l'hydrogénation asymétrique de la double liaison éthylénique.

En chimie des composés organiques du silicium et du germanium, il est généralement aisé d'atteindre des composés optiquement actifs dont l'atome de métal est le centre de chiralité ([1]). De telles synthèses n'ont pas encore pu être réalisées en série organostannique ([2]) et, par conséquent, l'étude des mécanismes réactionnels au niveau de l'atome d'étain reste très incomplète. Une des façons de pallier cette difficulté peut consister en la préparation de composés organostanniques optiquement actifs où le carbone asymétrique est directement lié au métal.

C'est l'objectif que nous nous sommes fixé en réalisant l'addition d'hydrures organostanniques sur la partie oléfinique d'esters α-éthyléniques chiraux; en effet, la formation d'un composé d'addition est susceptible d'être accompagnée d'induction asymétrique comme cela a déjà été observé en série organosilicique par R. et A. Calas ([3]).

Nous montrerons que, selon la nature du substrat organique et suivant le sens de l'hydrostannation, on peut réaliser soit la synthèse d'un organostannique doué d'activité optique, soit une hydrogénation asymétrique de la double liaison ([4]).

1. Synthèse d'organostanniques doués d'activité optique. — L'action de l'hydrure de tributylétain sur le *trans*-crotonate de menthyle lévogyre, sous irradiation ultraviolette, conduit à un composé d'addition, avec un rendement sensiblement quantitatif :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3CH{=}CHCOO(-)\text{menthyle} \xrightarrow{\text{u.v.}} (C_4H_9)_3Sn\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2COO(-)\text{menthyle}.$$

La réduction de l'ester stannique au moyen de $LiAlH_4$ donne un alcool chiral :

$$(C_4H_9)_3Sn\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_2OH, \qquad [\alpha]_D^{22} - 3^\circ,44 \quad (C = 7{,}095, \text{benzène})$$

dont le tosylate, réduit par $LiAlH_4$, conduit à

$$(C_4H_9)_3Sn\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3, \qquad [\alpha]_D^{22} - 3^\circ,60 \quad (C = 7{,}135, \text{benzène}).$$

Il est important de déterminer le taux de synthèse asymétrique et la configuration absolue des organostanniques obtenus : ces problèmes sont en cours d'étude (en particulier, le dédoublement de l'alcool racémique), mais certains éléments de réponse peuvent être fournis à la lumière des résultats de D. D. Davis et F. R. Jensen [5].

Ces auteurs ont proposé un mode de détermination empirique des pouvoirs rotatoires maximaux et des configurations absolues; cette méthode, basée sur les réfractions de liaison, et vérifiée sur des séries homogènes, peut être appliquée aux éléments de la colonne IV B autres que le carbone. Si l'on effectue le calcul dans le cas du tributylstannyl-2 butane, on trouve $([\alpha]_D^{22})_{max} \pm 20^o,6$, ce qui, dans notre cas, correspondrait à un taux de synthèse asymétrique de 18 %. De plus, l'antipode lévogyre devrait avoir la configuration R.

Ce résultat est confirmé par le fait que nous avons pu obtenir le tributylstannyl-2 butane lévogyre par action du tributylstannylsodium sur le S-(+)-chloro-2 butane :

$$(C_4H_9)_3SnNa + Cl\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3 \rightarrow (C_4H_9)_3Sn\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3 + NaCl.$$

Une telle réaction est, en principe, accompagnée d'une inversion de configuration [6]. Le dérivé organostannique formé a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{22} - 1^o,47$ (C = 6,1, benzène). La pureté optique du chlorure de départ étant de 9,0 % [7], ($[\alpha]_D^{22} + 3^o,46$), il est permis d'affirmer que le tributylstannyl-2 butane possède un pouvoir rotatoire spécifique au moins égal à $\pm 16^o,3$.

A partir de l'hydrure de triméthylétain, on obtient de la même façon le triméthylstannyl-2 butane $[\alpha]_D^{22} - 1^o,95$ (C = 0,328, benzène) de configuration R (pureté optique : 6 %).

Il est important de rappeler que dans les conditions d'une hydrostannation radicalaire, l'induction asymétrique se produit lors de l'attaque du radical R_3Sn sur la double liaison; cependant, les résultats que nous obtenons ne sont pas en accord avec la règle de Prelog [8]. Nous vérifions actuellement quelques hypothèses permettant de justifier ce comportement.

2. Hydrogénation asymétrique de la double liaison. — Lorsque nous avons tenté de réaliser des inductions asymétriques similaires à partir du *trans*-cinnamate de menthyle, nous avons observé une inversion du sens de l'addition :

$$R_3SnH + C_6H_5CH{=}CHCOO\,(-)\,\text{menthyle} \xrightarrow{\text{U.V.}} C_6H_5CH_2\overset{*}{C}H(SnR_3)\,COO\,(-)\,\text{menthyle}.$$

La liaison étain-carbone porteur de la fonction organique est très sensible à l'hydrolyse et, après saponification, on obtient le produit d'hydrogé-

nation de la double liaison. Appliqué au cas du β-méthylcinnamate de menthyle, cet ensemble de réactions revient à une hydrogénation asymétrique :

$$C_6H_5(CH_3)C{=}CHCOO(—)\text{menthyle} \xrightarrow{R_3SnH} C_6H_5(CH_3)\overset{*}{C}H\overset{*}{C}H(SnR_3)COO(—)\text{menthyle},$$

$$C_6H_5(CH_3)\overset{*}{C}H\overset{*}{C}H(SnR_3)COO(—)\text{menthyle} \xrightarrow[(2)\,H^+]{(1)\,OH^-} C_6H_5(CH_3)\overset{*}{C}HCH_2COOH.$$

Pour R = méthyle, butyle ou phényle, on obtient l'acide R (—)-β-phénylbutyrique avec des rendements sensiblement quantitatifs et des taux de synthèse asymétrique compris entre 13 et 20 %. Ces valeurs ont été confirmées, après transformation de l'acide en ester méthylique correspondant, dont la pureté chimique a pu être vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.

La généralisation des premiers résultats ainsi que l'interprétation du déroulement stérique de ces réactions sont en cours.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) R. Belloli, *J. Chem. Educ.*, 46, n° 10, 1969, p. 640.

(2) G. Redl, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 139.

(3) R. Calas, *Organosilicon Chemistry* (IUPAC), Butterworths, London, 1969, p. 63; A. Calas, *Diplôme d'Études supérieures de Sciences physiques* (Bordeaux, 1963).

(4) M. Pereyre, Y. Odic, J. P. Quintard, A. Rahm et J. Valade, *Fourth Int. Conf. on Organometallic Chemistry*, Bristol, 1969, T 4.

(5) D. D. Davis et F. R. Jensen, *J. Org. Chem.*, 35, n° 10, 1970, p. 3410.

(6) D. D. Davis et C. E. Gray, *J. Org. Chem.*, 35, n° 5, 1970, p. 1303.

(7) R. L. Letsinger, L. G. Maury et R. L. Burwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2373.

(8) V. Prelog, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 987.

Laboratoire de Chimie organique,
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicum
et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet isotopique secondaire dans une réaction de transfert de proton : échange des hydrogènes mobiles de la bicyclo-*2.2.2 *octanone et de la pinacolone*. Note (*) de MM. **Gérard Lamaty**, **André Roques** et **Léon Fonzes**, transmise par M. Max Mousseron.

L'effet isotopique secondaire α du deutérium a été mesuré sur une réaction de transfert de proton : la deutériation et la dédeutériation de deux cétones ayant 2 ou 3 hydrogènes mobiles équivalents. On trouve que le deutérium ralentit le transfert du proton et que l'hydrogène accélère le transfert du deutéron. L'effet isotopique α est plus important pour le transfert du deutéron et peut atteindre 16 % par hydrogène.

Dans les nombreuses études d'échange isotopique de cétones, l'effet isotopique α a jusqu'à présent été négligé [1]. On a toujours supposé que la substitution isotopique progressive ne modifie pas la réactivité des hydrogènes restants. Toutefois, Streitwieser [2] a montré que dans l'échange basocatalysé des hydrogènes du méthyl du toluène, le troisième hydrogène s'échange moins vite que le premier, la vitesse d'échange étant diminuée de 24 %. Il s'agit donc d'un effet important et il n'y a pas de raison pour qu'il ne se manifeste pas également lors de l'échange des hydrogènes α-cétoniques.

C'est ce que nous nous sommes proposés de vérifier.

Nous allons montrer tout d'abord comment la variation de concentration de chaque entité isotopique permet d'atteindre l'effet isotopique secondaire α et nous rapporterons ensuite nos résultats sur l'échange direct et inverse de deux cétones.

Étude mathématique. — Les réactions d'échange peuvent être symbolisées ainsi :

— Échange de deux hydrogènes : deux réactions consécutives irréversibles :

$$\underset{C_0^t}{-CH_2-} \xrightarrow{k} \underset{C_1^t}{-CHD-} \xrightarrow{mk} \underset{C_2^t}{-CD_2-}$$

— Échange de trois hydrogènes : trois réactions consécutives irréversibles :

$$\underset{C_0^t}{-CH_3} \xrightarrow{k} \underset{C_1^t}{-CH_2D} \xrightarrow{mk} \underset{C_2^t}{-CHD_2} \xrightarrow{nk} \underset{C_3^t}{-CD_3}$$

Appelons α l'effet isotopique dû à un deutérium; on démontre que :

— Pour l'échange de deux hydrogènes : $m = 0{,}5\ \alpha$.

— Pour l'échange de trois hydrogènes; $m = 2/3\ \alpha$, $n = 1/3\ \alpha^2 = 3\ m^2/4$.

(On suppose dans ce dernier cas que l'effet isotopique est additif sur les grandeurs d'activation, donc multiplicatif sur les constantes de vitesse. Les coefficients numériques 1/2, 2/3 et 1/3 sont les facteurs statistiques.)

Les expressions mathématiques d'évolution, en fonction du temps, de chaque espèce isotopique sont les suivantes :

— *Échange de deux hydrogènes :*

(1) $$C_0^t = C_0^0\, e^{-kt},$$

(2) $$C_1^t = \frac{C_0^0}{m-1}\,[e^{-kt} - e^{-mkt}],$$

(3) $$C_2^t = \frac{C_0^0}{m-1}\,[e^{-mkt} - m e^{-kt}].$$

— *Échange de trois hydrogènes.* — Les expressions de C_0^t et C_1^t sont les mêmes que dans le cas précédent :

(4) $$C_2^t = m.C_0^0\left[\frac{e^{-kt}}{(m-1)(n-1)} + \frac{e^{-mkt}}{(1-m)(m-n)} + \frac{e^{-nkt}}{(1-n)(m-n)}\right],$$

(5) $$C_3^t = C_0^0 - (C_0^t + C_1^t + C_2^t).$$

Les cinq expressions suivantes peuvent être standardisées, c'est-à-dire ramenées à des équations sans dimensions utilisables dans tous les cas en posant $kt = 0{,}693\ \theta$. Ce changement de variable revient à choisir comme unité de temps θ le temps de demi-échange du premier proton. De plus, si C_0^t, C_1^t, C_2^t, ... sont exprimés en fractions molaires, nous aurons pour un temps nul $C_0^0 = 1$.

On a utilisé les expressions ci-dessus pour faire tracer, par ordinateur, les abaques donnant la variation des concentrations des diverses espèces isotopiques en fonction du temps, et cela pour différentes valeurs de α. On constate sur ces abaques (qu'il n'est pas possible de montrer ici), que les courbes représentatives des espèces C_1^t et C_2^t sont sensiblement déformées pour de faibles déviations de α autour de la valeur d'équivalence $\alpha = 1$; on peut donc espérer en comparant (par une méthode statistique) les courbes expérimentales et les abaques théoriques, mesurer α avec une précision acceptable.

Application expérimentale. — Les résultats que nous avons obtenus avec la bicyclo-2.2.2 octanone et la pinacolone, choisies comme modèle

de cétones ayant respectivement deux et trois protons échangeables, sont donnés dans le tableau.

La mesure de α a été déterminée sur ordinateur par minimisation de la somme des carrés des écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de C_0^t, C_1^t, C_2^t, C_3^t.

Notons que α se rapporte à un proton ou un deutéron.

TABLEAU

Pinacolone	k (l.mole^{-1}.mn^{-1})	α	Bicyclo-2.2.2 octanone	k (l.mole^{-1}.mn^{-1})	α
d_0 + NaOD (deutériation)...	7,62	0,94	d_0 + NaOD (deutériation)...	3,17	0,99
d_0 + DBr (deutériation)...	$2,56.10^{-4}$	0,96	d_0 + DBr (deutériation)...	$9,96.10^{-4}$	0,98
d_3 + NaOH (dédeutériation).	$6,05.10^{-1}$	$1,09_5$	d_2 + NaOH (dédeutériation).	$2,67.10^{-1}$	1,16

Pour toutes ces mesures : température, 25,0°C.
Solvant : mélange eau-dioxanne 50-50 en volume.

Précision sur la valeur de α : $\pm$ 2 %.

DISCUSSION. — Il ressort de ces résultats que :

1° L'effet isotopique est le même, aux erreurs près, en acido et en basocatalyse.

2° Le deutérium ralentit le transfert du proton et du deutéron ($\alpha < 1$ pour une deutériation, $\alpha > 1$ pour une dédeutériation).

3° Les effets isotopiques ne sont pas quantitativement symétriques pour le transfert de proton et de deutéron, le transfert de deutéron étant beaucoup plus sensible à l'effet isotopique α. Ainsi, le troisième hydrogène de la pinacolone s'échange environ 10 % plus lentement que le premier alors que le troisième deutérium de la pinacolone-d_3 s'échange 20 % plus vite que le premier. L'écart est encore plus sensible dans la bicyclo-2.2.2 octanone. La théorie classique [(3), (4)] de l'effet isotopique α, qui lui attribue pour origine une différence des vibrations de déformation dans l'état initial et l'état de transition, ne permet pas d'expliquer cet écart. Nous devons donc en conclure :

a. soit que la théorie classique est insuffisante;

b. soit que l'état de transition n'est pas le même dans le transfert du proton et dans celui du deutéron. Le fait que l'effet isotopique α ne soit pas le même dans les deux cétones étudiées est, nous semble-t-il un argument en faveur de cette deuxième possibilité car il montre que l'état de

transition ne se situe pas, pour ces deux produits, au même endroit de la coordonnée réactionnelle.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) R. P. Bell et J. E. Crooks, *Proc. Roy. Soc.*, A, 286, 1965, p. 285.

(2) A. S. Streitwieser Jr, D. E. Van Sickle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 254; W. H. Saunders Jr, *Kinetic Isotope Effects*, dans *Survey of Progress in chemistry*, 3, édité par Arthur F. Scott, 1966, p. 109.

(3) E. A. Halevi, *Secondary Isotope effects* dans *Progress in Physical Organic Chemistry*, 1, édité par S. G. Cohen, A. Streitwieser et R. W. Taft, Interscience Publishers, New-York, 1963, p. 109.

(4) A. Streitwieser Jr, R. H. Jagow, R. C. Fahey et S. Suzuki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2326.

G. L. et A. R. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault;

L. F. :
École Nationale Supérieure
de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale,*
34-*Montpellier,*
Hérault.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'électrophorèse d'un polyacide.* Note (*)

de MM. **Bernard Henry**, **Francis Lancelot** et **Jacques Gilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Le déplacement dans un champ électrique des ions d'une solution diluée d'un polyacide a été retrouvé à partir d'une relation simple tenant compte des phénomènes de diffusion. Elle permet la mesure de la mobilité des anions par la méthode des sondes. Les résultats ont été vérifiés expérimentalement.

L'électrophorèse à courant constant d'un monoacide a été décrite précédemment [(1), (2), (3)]. La présente Note généralise ces résultats. Considérons un polyacide AH_n, placé dans un tube en U parcouru, à température fixe, par un courant constant de densité δ, l'origine des abscisses étant située à l'anode ($\delta > 0$). Outre l'espèce moléculaire AH_n, on trouve les ions H^+, OH^-, et les divers anions $AH_{n-k}^{k(-)}$.

Si l'acide est dilué, la mobilité u_i et le coefficient de diffusion D_i de chaque espèce ionique ou moléculaire i peuvent être considérés comme des constantes éventuellement nulles ou négatives (4). Le champ électrique E, les concentrations C_i et les flux par unité de surface J_i sont des fonctions du temps t et de l'abscisse s. On se propose de déterminer la concentration $C(s, t)$ de l'acide, dissocié ou non. Chaque flux J_i est la somme d'un terme relatif à l'électrophorèse et d'un terme relatif à la diffusion :

$$J_i = u_i C_i E - D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial s}\right). \tag{1}$$

En admettant que les coefficients $D_{AH_{n-k}}$ soient tous égaux à une même valeur D, les équations (1) conduisent à la relation suivante :

$$J_C = \sum_{k=0}^{k=n} (J_{AH_{n-k}}) = E \sum_{k=0}^{k=n} (u_{AH_{n-k}} C_{AH_{n-k}}) - D \left(\frac{\partial C}{\partial s}\right)$$

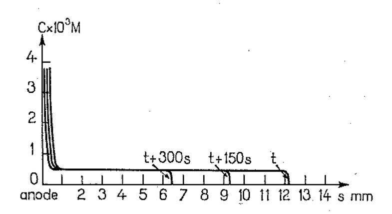
puis à

$$E = \frac{\dfrac{\delta}{F} + D_H \left(\dfrac{\partial C_H}{\partial s}\right) - D_{OH} \left(\dfrac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right) - D \displaystyle\sum_{k=0}^{k=n} k \left(\dfrac{\partial C_{AH_{n-k}}}{\partial s}\right)}{u_H C_H - u_{OH} C_{OH} - \displaystyle\sum_{k=0}^{k=n} (k\, u_{AH_{n-k}} C_{AH_{n-k}})}.$$

La conservation du groupe d'atomes A s'écrit :

(2) $$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_C}{\partial s}\right).$$

Les lois sur les équilibres permettent de calculer les concentrations C_H, C_{OH} et $C_{AH_{n-k}}$ et leurs gradients en fonction de C et de son gradient. On en déduit le champ électrique E, puis le flux J_C, et la relation (2) fournit une équation aux dérivées partielles portant sur la fonction inconnue C (s, t). Nous avons calculé C (s, t) numériquement pour un triacide et un biacide; tous les réseaux de courbes isochrones $C_t(s)$ sont analogues, et semblables



Concentration de l'acide orthophosphorique
en fonction de l'abscisse s
par calcul numérique pour une densité $\delta = 1$ mA/cm² et pour $C^0 = 0{,}46.10^{-3}$ mole/l.

à ceux que l'on obtient pour un monoacide faible [2]. Désignons respectivement par E_0 le champ électrique dans la colonne acide, par C^0 et $C^0_{AH_{n-k}}$ les valeurs initiales de la concentration globale et de la concentration des ions AH_{n-k}. Nous pouvons affirmer :

1° *Il se forme une zone frontière séparant la colonne acide de concentration* C^0 *d'une colonne cathodique de concentration résiduelle* C^r *et d'épaisseur croissante.*

2° *Après un régime transitoire dû à la proximité de la cathode, il est impossible de mettre en évidence un écart entre le comportement réel de la zone frontière et un simple déplacement par translation à une vitesse* $E_0 U$ *telle que*

(3) $$U = \frac{1}{C^0 - C^r}\left[\sum_{k=0}^{k=n} (u_{AH_{n-k}} C^0_{AH_{n-k}})\right].$$

La formule (3) peut se retrouver par un simple bilan matière, si l'on admet l'existence de la zone frontière et son déplacement par translation. Nous avons procédé à une vérification expérimentale.

1° Pour déterminer la mobilité d'une seule espèce ionique, il faut se placer à une concentration globale C^0 telle que cette espèce ionique soit prédominante. Une seule expérience donne la mobilité en question grâce à la relation (3). Nos expériences ont porté sur l'acide orthophosphorique à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M.

2° On peut également déterminer les mobilités des anions résultant des n dissociations successives à partir de n mobilités de frontière correspondant à ces concentrations différentes, le calcul consistant à résoudre un système de n équations linéaires du type (3) à n inconnues. On a utilisé l'acide sulfurique et déterminé les mobilités u_1 de HSO_4^- et u_2 de SO_4^{--}.

TABLEAU

	C^0 ($\times 10^3$ mole/l)	C^r	PO_4H_2 ou SO_4H^-	PO_4H^{--} ou SO_4^{--}	E_0 (V/cm)	$U \times 10^3$ (cm²/V/s)	u moyen ($\times 10^3$ cm²/V/s)
PO_4H_3...	1,85	0,03	1,557	0	5,66	0,286	$u_1 = 0,34$
	0,463	0,012	0,438	0	6,61	0,332	
SO_4H_2...	0,750	0,003	0,0760	0,674	3,21	0,745	$u_1 = 0,34$ $u_2 = 0,79$
	0,500	0,0025	0,0387	0,463	3,33	0,758	
	0,250	0,0015	0,0102	0,240	3,32	0,774	

En conclusion, nous avons généralisé les résultats obtenus par Lancelot et Gilbert : l'électrophorèse d'un polyacide se traduit toujours par l'apparition d'une frontière se déplaçant par translation avec une mobilité U liée à celle des anions par la formule (3). Il est donc théoriquement possible de mesurer par la méthode des sondes les mobilités des espèces ioniques d'un polyacide par des expériences à concentrations différentes. Ces résultats s'étendent naturellement au cas des polybases.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) F. Lancelot et J. Gilbert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 306.
(2) F. Lancelot et J. Gilbert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1465.
(3) F. Lancelot et J. Gilbert, *Application de la méthode des sondes à la mesure des mobilités électrophorétiques* (*Congrès du C. I. T. C. E.*, 1969).
(4) Kolthoff et Lingane, *Polarography*, Interscience, New-York, London, 1952, p. 59.

Laboratoire d'Électrochimie,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,* 42-*Saint-Étienne, Loire.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le comportement électrochimique de quelques cations métalliques dans les mélanges d'eau et de pyridine.* Note (*) de M. **Jean-Louis Brisset**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les propriétés oxydoréductrices de quelques cations métalliques ont été étudiées par polarographie à trois électrodes dans les mélanges d'eau et de pyridine, pour des teneurs en amine variant entre 9,6 et 68,2 % en masse. Dans chaque solvant mixte, l'emploi de solutions-tampons préalablement étalonnées [([1]), ([2])] a permis de contrôler soigneusement le niveau d'acidité et les variations du potentiel de réduction du solvant entre $| H^+ | = 0,1$ M et $| OH^- | = 0,1$ M ont conduit à une estimation de l'étendue du domaine d'acidobasicité utilisable compatible avec les valeurs déjà publiées [([1]), ([2])].

Malgré la précipitation d'hydroxydes qui a pour effet de diminuer la concentration des espèces électroactives en solution et donc de réduire la hauteur des vagues polarographiques jusqu'à les supprimer dans certains cas (Cd et Ni), il a été généralement possible de suivre les vagues de réduction des différents cations complexés $(M, p\,Py, q\,H_2O)^{n+}$ jusqu'à des niveaux nettement basiques ($| OH^- | = 0,1$ ou 0,01 M) sauf en milieu très riche en pyridine. Par ailleurs, la variété et le nombre des tampons dont nous disposions ont permis d'établir que les propriétés fortement complexantes de certains d'entre eux comme l'hexanediamine, la butylamine ou le phénol ne se manifestaient pas par un déplacement particulier du potentiel de demi-vague de l'espèce étudiée et ce résultat constitue une vérification de la loi d'action de masses appliquée à toutes les espèces en solution. En effet, la pyridine est en concentration au moins molaire (milieu à 9,6 %), soit 100 fois plus concentrée que le tampon, qui est lui-même 100 fois plus concentré que le cation.

Dans chaque solvant mixte étudié, deux types de comportement ont été observés. Le potentiel de demi-vague du plomb, du cobalt et du zinc varie avec l'acidité du milieu tandis que celui du thallium, du cuivre, du nickel et du cadmium n'est pas affecté. En milieu acide ($| H^+ | = 0,1$ à 0,01 M) toutefois, les potentiels de demi-vague de tous les cations sont pratiquement indépendants du pH. Les expériences ont été menées à force ionique constante 0,1 fixée par KNO_3 et les potentiels sont repérés par rapport à une électrode à calomel saturée aqueuse, séparée de la solution d'étude par un compartiment rempli de solvant mixte à la même force ionique et à la même acidité.

Les résultats expérimentaux impliquent comme conséquences :

1. Dans un solvant mixte donné, la variation du potentiel de demi-vague avec le pH montre l'intervention d'une réaction acide-base intéressant les

coordinats et plus particulièrement les molécules d'eau, soit par exemple :

$$\text{(I)} \qquad [\mathrm{M}, p\,\mathrm{Py}, q\,\mathrm{H_2O}]^{n+} \rightleftharpoons [\mathrm{M}, p\,\mathrm{Py}, (q-x)\,\mathrm{H_2O}, x\,\mathrm{OH}]^{(n-x)+} + x\,\mathrm{H}^{+}_{\mathrm{solv.}}$$

La réduction du cation métallique M^{n+} solvaté du nombre d'oxydation n à 0 fait intervenir n électrons et le potentiel de demi-vague varie à raison de 58 (x/n) mV par unité pH. Le cas particulier $x = 0$ observé expérimentalement correspond à la réduction d'un cation solvaté dont les coordinats restent inchangés et ce phénomène intervient à potentiel constant.

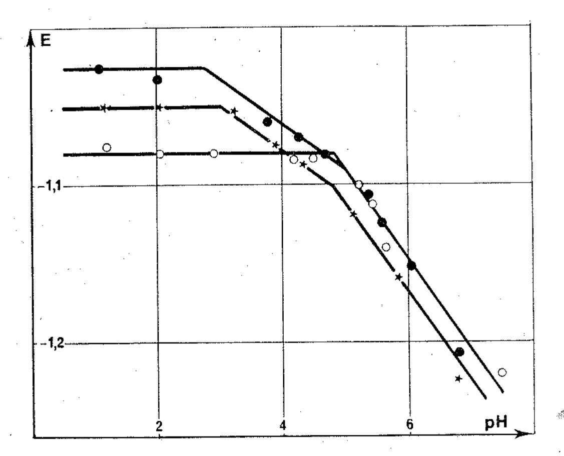


Fig. 1. — Diagramme $E_{1/2}$ (volts/ECS) — pH du zinc dans les mélanges à 9,60 % (●), 28,8 % (★) et 68,2 % (○) en masse de pyridine.

2. Les diagrammes potentiel-pH dressés pour le plomb, le cobalt et le zinc, éléments pour lesquels le nombre d'électrons mis en jeu est $n = 2$ peuvent se décomposer en deux ou trois segments de droites de pentes 0, 29, 58 mV/u. pH mais l'évolution entre les différentes formes de solvatation se produit dans un domaine trop étroit (3 à 4 unités pH) pour que l'on puisse évaluer avec précision les constantes d'acidité successives définies par l'équilibre (I). L'exemple du zinc (*fig.* 1) montre que ces acidités tendent à se confondre vers les milieux riches en pyridine.

3. Les différents cations étudiés peuvent être caractérisés par leur potentiel de demi-vague repéré par rapport à l'ECS aqueuse, dans la zone où celui-ci est indépendant de l'acidité du milieu et la comparaison qui s'ensuit est tributaire des hypothèses extra-thermodynamiques impliquées par l'emploi de l'électrode de référence. A l'exception du plomb (II) et du thallium (I) sur lesquels nous reviendrons, tous les élémens étudiés sont stabilisés par l'addition de pyridine et leur $E_{1/2}$ décroît quand le solvant s'enrichit en amine. Le zinc (II) et le cobalt (II) ont des comportements très semblables

puisque la différence des $E_{1/2}$ reste pratiquement constante dans tous les mélanges étudiés et il en est de même pour le cadmium (II) et le nickel (II). Le cuivre (II) évolue plus vite que les autres cations et au-dessus de 15-25 % en masse de pyridine, le couple Cu (II)/Cu (O) devient moins oxydant que Tl(I) /Tl (O) ou Pb (II)/Pb (O). D'autres inversions dans l'ordre des cations apparaissent avant 9,6 % d'amine et la séquence classée dans l'eau

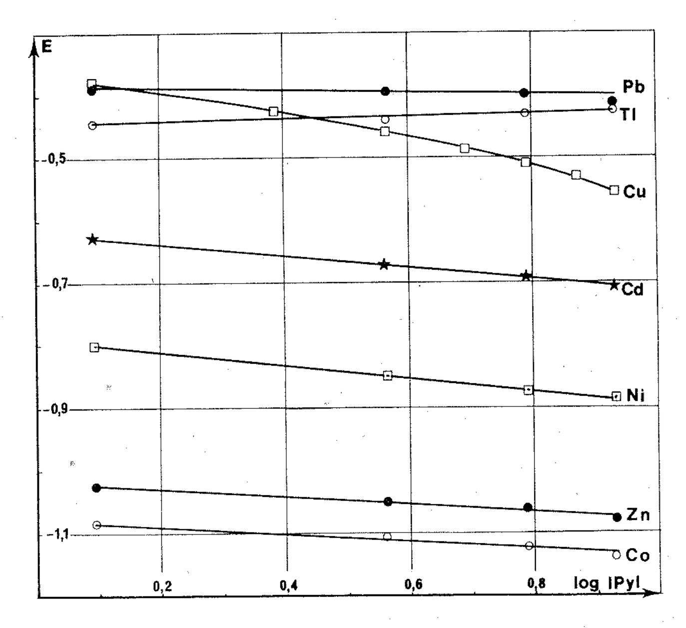


Fig. 2. — Graphes de $E_{1/2}$ (volts/ECS) $= f$ (log | Py |).
Les pentes des droites donnent $p = 0$ pour Pb et Tl;
$p = 2$ pour Zn et Co.

par potentiel normal croissant ([3]) [Zn.Cd.Co.Ni.Tl.Pb.H.Cu.Ag] évolue vers [Co.Zn.Ni.Cd.H.Tl.Pb.Cu.Ag]. Les potentiels normaux de Zn, Cd, Pb sont peu modifiés par l'addition d'amine mais ceux de Co, Ni et Cu se trouvent abaissés de 300 à 500 mV et de plus Co et Ni se séparent d'environ 300 mV rendant l'analyse très facile.

4. Assimilant par ailleurs l'édifice $[M, p\ Py, q\ H_2O]^{n+}$ à un complexe de la pyridine, nous avons dressé le diagramme $E_{1/2} = f(\log|Py|)$ (*fig.* 2). Sauf dans le cas du cuivre, pour lequel nos hypothèses ne doivent pas s'appliquer, les points expérimentaux s'alignent très convenablement sur des droites, ce qui montre l'existence d'un seul complexe pyridinique dans les mélanges envisagés. La pente de ces droites ne peut donner qu'une estimation de la valeur de p (d'ailleurs généralement compatible avec les

données de la littérature), puisque nous appliquons à des solutions concentrées des calculs établis pour des solutions diluées sans faire de correction d'activité. Dans le cas du thallium et du plomb, $E_{1/2}$ est pratiquement indépendant de la concentration en pyridine et la pente des graphes de $E_{1/2} = f(\log | Py |)$ semble indiquer que la solvatation de ces éléments ne fait intervenir aucune molécule d'amine.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) J.-L. Brisset et D. Meeroff, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 606.

(2) J.-L. Brisset, R. Gaboriaud et R. Schaal, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) G. Charlot, *L'Analyse qualitative et les réactions en solution*, Masson, Paris, 1963; I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, 2, Interscience, New-York, 1952.

Laboratoire de
Physicochimie des Solutions,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Anomalies de comportement dans les premiers stades du revenu d'aciers inoxydables* 18-8 *partiellement transformés*. Note (*) de MM. **Jean-François Delorme**, **Pierre-François Gobin**, **Gérard Blanc** et **Roland Tricot**, présentée par M. Paul Bastien.

Les aciers du type 18-8, partiellement transformés en martensites et présentent au cours des premiers stades du revenu des anomalies de comportement observables en dilatométrie, résistivité, frottement intérieur. Ces phénomènes sont irréversibles et sont associés à l'évolution du champ de contraintes régnant aux interfaces γ/ε.

Les aciers inoxydables austénitiques 18-8, partiellement transformés en martensites ε et α', présentent un comportement anormal au cours des

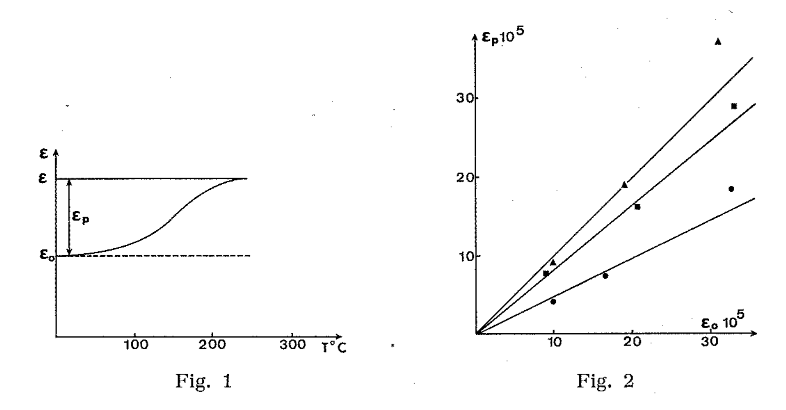


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Apparition d'une déformation plastique anormale au cours d'un cycle thermique.

Fig. 2. — Évolution de la déformation plastique ε_p en fonction de la déformation élastique ε_0 pour différents écrouissages préalables.

● écrouissage préalable 1,5 %;
■ » » 3 %;
▲ » » 6 %.

premiers stades du revenu entre 20 et 200°C. Cette Note décrit les effets observés sur un alliage industriel de composition :

C...........	0,050	Ni...........	7,36	Mo...........	<0,011
N...........	0,034	Si...........	0,36	S.............	0,013
Cr..........	17,8	Mn..........	1,56	P.............	0,020

Les transformations martensitiques ont été provoquées, après hypertrempe à 1 050°C, par écrouissage, par traction à température ambiante ou par maintien à basse température [1].

Les échantillons transformés dans ces conditions présentent un phénomène de microplasticité qui a été étudié sur un pendule de torsion inversé.

Une contrainte de torsion σ_0 appliquée à l'éprouvette est maintenue constante et entraîne à 20°C une déformation élastique ε_0. Au cours du chauffage à 200°C des échantillons transformés, une déformation plastique anormale ε_p apparaît, principalement entre 100 et 150°C (*fig.* 1). Une éprouvette austénitique ne se déforme pas plastiquement dans ce domaine

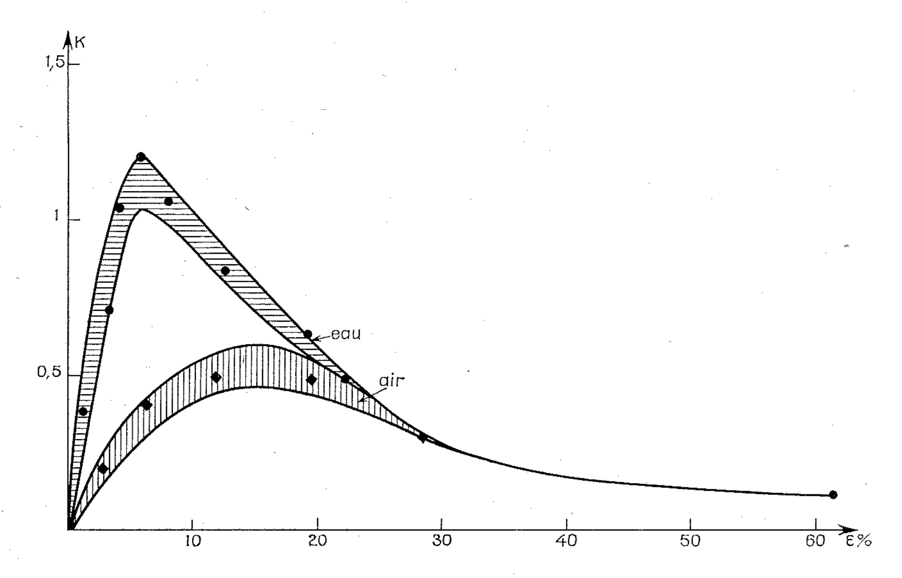


Fig. 3. — Évolution du rapport K avec le taux d'écrouissage préalable.

de température. Il ne peut donc s'agir d'un fluage ordinaire. Le phénomène se produit sous des contraintes faibles et son amplitude totale est indépendante de la vitesse du chauffage; cette amplitude (ε_p) :

1° dépend de l'état du matériau;

2° pour un état donné, est proportionnelle à la contrainte statique appliquée ([2]) (*fig.* 2) :

$$\varepsilon_p = \lambda\sigma = K\,\varepsilon_0.$$

La figure 3 présente l'évolution du rapport $K = \varepsilon_p/\varepsilon_0$ avec le taux d'écrouissage à 20°C pour deux conditions d'hypertrempe. Le rapport passe par un maximum et la déformation plastique est plus importante dans les éprouvettes trempées à l'eau.

Les échantillons traités dans les mêmes conditions révèlent l'existence d'un pic de frottement intérieur dont le maximum se trouve entre 120 et 150°C.

Ce pic est irréversible, il n'apparaît pas sur le métal hypertrempé ou sur un acier du type 18-12 ne donnant pas lieu à des transformations martensitiques dans les conditions énoncées plus haut.

Le même comportement a été observé au cours d'essais de thermorésistivité, il apparaît un pic de restauration entre 100 et 150°C ayant les caractéristiques du pic de frottement intérieur. Ce pic est suivi d'une

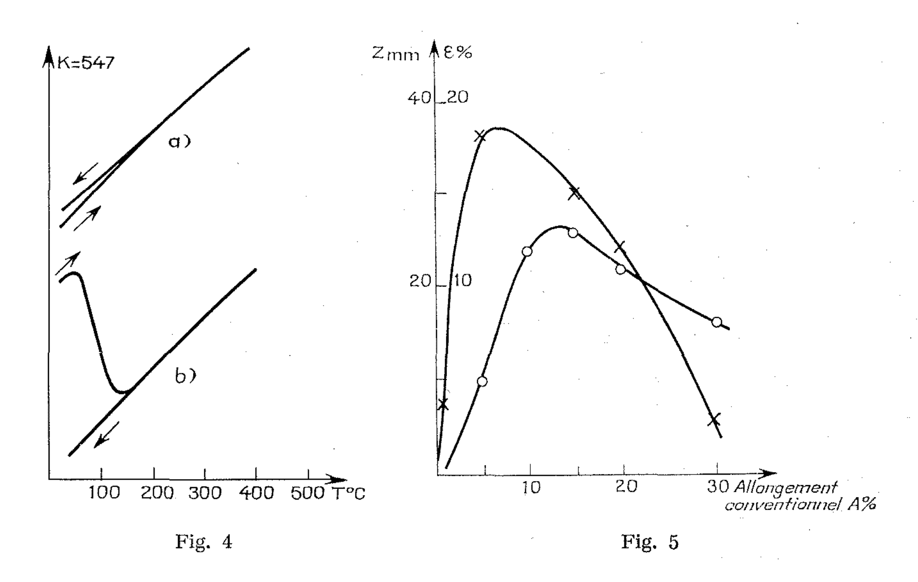


Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Essais de dilatométrie différentielle (chauffage 150°/h, refroidissement en jour).

(*a*) hypertrempe + maintien 3 h à —196°C; (*b*) hypertrempe + allongement 5 %.

Fig. 5

× amplitude de l'anomalie de dilatométrie Z en fonction de la déformation;
○ teneur en phase ε en fonction de la déformation.

restauration progressive jusqu'à 400°C puis du pic correspondant à la réversion de la phase α′ entre 550 et 700°C.

Les premiers stades du revenu ont été également suivis à l'aide d'un dilatomètre différentiel du type Chevenard sur des échantillons cylindriques de 4 mm de diamètre et 40 mm de longueur. Les courbes de la figure 4 sont obtenues au cours d'un chauffage de 20 à 400°C à raison de 150°/h (refroidissement en four). On observe sur ces courbes une légère dilatation de l'échantillon ayant subi le maintien à — 196°C tandis que l'échantillon transformé par traction axiale présente une contraction anormale entre 50 et 200°C. Cette contraction est irréversible et son ampli-

tude dépend essentiellement de l'écrouissage suivant une loi analogue à celle qui donne la quantité de phase ε présente (*fig.* 5).

Les anomalies observées sont irréversibles, elles n'apparaissent qu'au cours du chauffage et n'évoluent pas lors d'un maintien isotherme. Leur amplitude varie avec l'écrouissage comme la quantité de phase ε. Il s'agit donc d'un phénomène étroitement relié à cette phase. Ces anomalies ne sont pas pour autant liées à la réversion de la phase ε qui est peu marquée après un maintien à 200°C et qui, dans tous les cas, devrait donner lieu au cours du chauffage à une légère dilatation du type de celle que l'on observe sur les échantillons transformés par simple maintien à basse température.

Il semble que l'origine de ces anomalies doit être recherchée dans l'évolution du champ de contraintes existant aux interfaces $\gamma - \varepsilon$. Ce champ de contraintes est associé à des dislocations partielles de Schokiey émises aux interfaces (sous l'action de la contrainte extérieure appliquée) et reliées à eux par des défauts d'empilement ([1]). Au cours du revenu ces champs de contraintes évoluent par suite de la variation de l'énergie de défaut d'empilement avec la température ([3]).

Un écrouissage de 1 % sur une éprouvette pré-écrouie de 5 % et chauffée à 200°C permet en recréant les arrangements primitifs de retrouver — en dilatométrie et en microplasticité — des anomalies d'amplitude ε identiques à celles qui apparaissent après le premier écrouissage.

La dilatométrie qui tient compte de l'orientation de l'éprouvette par rapport à la direction de l'écrouissage n'est sensible qu'à l'évolution après déformation. Une anomalie en sens inverse a pu être mise en évidence après des essais de compression.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

([1]) D. Rousseau, G. Blanc, R. Tricot et A. Gueussier, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 67, n° 5, 1970, p. 315.

([2]) J. F. Delorme, M. Robin, R. Schmid et P. F. Gobin, *Colloque international de Lausanne*, juin 1970.

([3]) B. S. Thomas et F. Lecroisey, *Phys. St. Sol.* (à paraître).

J.-F. D. et P.-F. G. :
Institut national des Sciences appliquées de Lyon, Département de Physique, Physique des Matériaux, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône;

G. B. et R. T. :
Ugine-Kuhlmann, Centre de Recherches métallurgiques d'Ugine 73-Ugine, Savoie.

MÉTALLURGIE. — *Durcissement par trempe d'un nickel de haute pureté.*
Note (*) de MM. **Gérard Michot**, **Stanislas Scherrer** et **Bernard Deviot**, présentée par M. André Guinier.

La présente étude a pour but de mettre en évidence, dans un fil de nickel de haute pureté, un durcissement provoqué par l'agglomération des lacunes pendant la trempe. La comparaison de deux courbes de traction, l'une d'un fil recuit, l'autre d'un fil trempé, met en évidence un durcissement important de l'ordre de 3 kg/mm². Une brève discussion de la déformation d'un échantillon ayant la structure bambou est présentée.

L'étude de la trempe des lacunes dans le nickel a été développée au Laboratoire par des techniques de résistivité [1] et de microscopie électronique [2]. L'analyse isochrone du revenu des lacunes met en évidence trois stades (*fig.* 1) dont le troisième, situé vers 720 K, est attribué au revenu d'amas de lacunes. L'amplitude de ce stade est très importante; elle correspond à peu près à la moitié de l'excédent de résistivité dû à la trempe. La microscopie électronique a mis en évidence la présence de boucles de dislocations parfaites dans les plans $\{111\}$ avec une densité moyenne de $10^{13}/cm^3$ et ayant un diamètre compris entre 100 et 400 Å. Or, les boucles visibles ne peuvent à elles seules rendre compte de l'importance du stade observé en résistivité. Ceci nous a conduits à l'hypothèse qu'il devait exister en dehors de ces boucles de nombreux amas invisibles parce que trop petits [3]. Ce point est confirmé par la rapidité des recuits isothermes des défauts dans les deux premiers stades. Le parcours moyen d'une lacune est très inférieur à la distance moyenne qui sépare les puits visibles. C'est dans le but de préciser cette hypothèse qu'a été entreprise cette étude du durcissement.

Les échantillons, sous forme de fils de 15 cm de long et de 0,05 mm de diamètre, sont en tous points identiques à ceux utilisés en résistivité. Placés dans une ampoule en « pyrex », en atmosphère d'hélium, ilss ont chauffés par effet Joule et trempés par coupure du courant, le tout étant plongé dans un bain d'azote liquide. Les vitesses initiales de trempe couramment obtenues sont de l'ordre de 30 000°/s. Une étude préalable de résistivité permet de stabiliser la structure de l'échantillon et de préciser la position des stades. Il est ainsi possible de se placer exactement au début du stade de disparition des amas.

Chaque ampoule contient deux échantillons dont l'un sera étudié à l'état trempé et l'autre à l'état recuit. On les colle ensuite à l' « araldite » sur des mors qui s'adaptent à une machine de traction « Instron ». La déformation se fait à la vitesse de 0,05 cm/mn, à la température de 77 K pour éviter toute activation thermique du réseau de dislocations.

Les échantillons présentent la structure bambou; les joints de grains sont perpendiculaires à l'axe du fil et les grains ont une longueur moyenne de 0,1 mm.

La figure 2 reproduit les courbes de traction d'un échantillon recuit (courbe 1) et d'un échantillon trempé (courbe 2). Dans ces deux cas, la courbe s'apparente à celle d'un échantillon polycristallin; en particulier, on n'observe pas de glissement facile.

La limite élastique est de 4 kg/mm². Si l'on fait l'hypothèse qu'elle correspond au début de la déformation du premier grain, on a une contrainte résolue de 1,2 kg/mm², en prenant la valeur la plus faible possible

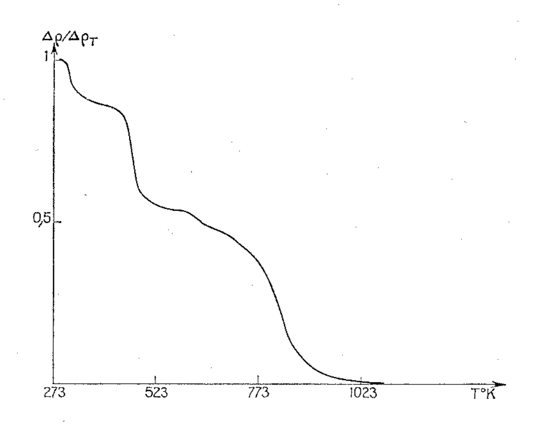


Fig. 1. — Courbe de recuits isochrones après trempe depuis 1573 K.
Durée d'un recuit : 5 mn à chaque température.
Augmentation totale de résistivité due à la trempe : $\Delta\rho_T = 85.10^{-11}\ \Omega.\text{cm}$.

du facteur de Schmid, soit 0,3. Cette valeur est environ trois fois supérieure à celle qu'a obtenue Mader (4) avec un monocristal de nickel de pureté comparable. Par contre, la limite élastique est nettement inférieure à celle que nous avons mesurée sur un échantillon véritablement polycristallin; pour un diamètre moyen de grain de l'ordre de 0,3 mm, on obtient 10,6 kg/mm². La littérature donne une valeur de 10,3 kg/mm² (5). La reproductivité satisfaisante des courbes de traction peut s'expliquer par deux hypothèses opposées :

— l'échantillon se comporte comme un polycristal : ceci semble être confirmé par l'allure de la courbe de traction, mais pas du tout par les valeurs expérimentales de la limite élastique;

— l'échantillon se comporte comme un pseudo-monocristal du fait du tréfilage; les fils présentent une texture telle que les grains sont faiblement désorientés les uns par rapport aux autres. On voit donc apparaître une

déformation plastique beaucoup plus facilement que pour un polycristal. Mais la présence des joints de grains bloquant rapidement le mouvement des dislocations, on ne peut plus avoir de glissement facile.

La structure bambou de nos échantillons apparaîtrait donc comme plus proche du monocristal que du polycristal.

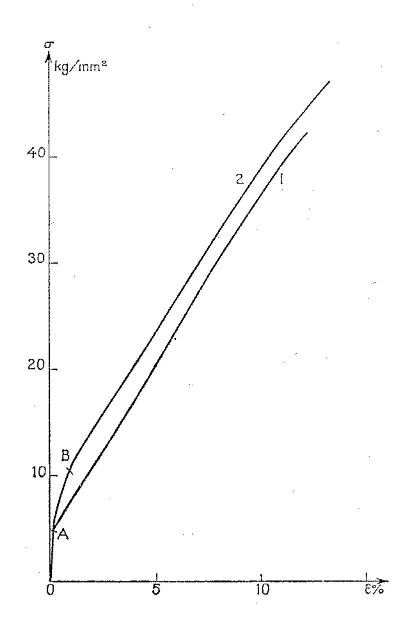


Fig. 2. — Courbe de déformation-contrainte d'échantillons recuit (courbe 1) et trempé (courbe 2).

La courbe de déformation de l'échantillon recuit ne présente qu'un seul stade de déformation plastique au cours duquel le taux de consolidation est pratiquement constant, tandis que celle de l'échantillon trempé révèle un durcissement et la présence de deux stades.

Nous allons caractériser ce durcissement par la différence de contrainte nécessaire pour obtenir une déformation plastique donnée, en l'occurrence 1 %, entre les deux échantillons. L'effet mesuré est de 3 kg/mm².

Enfin, au cours du dernier stade de déformation plastique, le taux de consolidation est sensiblement le même que dans le cas de l'échantillon recuit.

Les deux échantillons ayant une pureté comparable (même rapport de résistivité) et des structures ayant les mêmes caractéristiques, nous pensons que l'apparition d'un stade supplémentaire, accompagné d'un durcissement, est un effet dû aux amas de lacunes. Dans ce cas également,

l'effet est trop important pour être dû uniquement aux boucles de dislocations observées. Cette étude semble donc confirmer notre hypothèse de départ.

Le travail est actuellement poursuivi dans le but d'élucider la nature du stade supplémentaire observé sur la courbe de traction de l'échantillon trempé.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) S. Scherrer, *Thèse*, Nancy, 1970.
(2) Lozes, *Thèse*, Nancy, 1969.
(3) Y. Queré, *Déformation plastique des métaux et alliages*, École d'Été de Pont-à-Mousson/Nancy, septembre 1967, p. 212.
(4) S. Mader, A. Seeger et C. Leitz, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 827.
(5) *American Institute of Physics Handbook*, 2, p. 73.

Laboratoire de Physique du Solide,
L. A. associé au C. N. R. S. nº 155,
École des Mines,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Essais de polymérisation du méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène et du tétraméthyl-2.3.5.6 anéthole.* Note (*) de Mlle **Françoise Barre** et M. **Ernest Maréchal**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude théorique de la polymérisation du méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène et du tétraméthyl-2.3.5.6 anéthole a été faite par la méthode de Hückel. Un certain nombre d'essais expérimentaux ont été réalisés.

Le méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène et le tétraméthyl-2.3.5.6 anéthole ont été préparés selon la technique décrite dans un travail précédent (1).

L'étude théorique de la polymérisation de ces deux monomères a été faite par la méthode de Hückel. Le groupe méthoxy a été traité comme dans nos travaux précédents c'est-à-dire que, x désignant le groupe méthoxy, nous prenons dans les relations classiques :

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta \quad \text{et} \quad \beta_{cx} = k_{cx} \beta, \quad h_x = 1,6 \quad \text{et} \quad k_{cx} = 0,8.$$

Pour le groupe méthyle nous avons utilisé uniquement le modèle inductif avec $h_x = -0,2$.

Dans ce qui suit, Q, S, F désignent respectivement la charge totale, la superdélocalisabilité et la densité électronique frontière sur un atome donné. L'énergie de localisation au sens de Yonozawa [(2), (3)], est désignée par la lettre E suivie d'un signe +, — ou . selon que le mécanisme est cationique, anionique ou radicalaire, enfin W désigne l'énergie de localisation sur un sommet.

La numérotation du cycle adoptée pour désigner les sommets est la suivante :

MOSt désigne le méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène, MAn le méthoxy-4 propényl-1 tétraméthyl-2.3.5.6 benzène, St le méthoxy-4 styrène et An l'anéthole. Les résultats sont donnés dans le tableau; pour les énergies E l'espèce active de référence est le cation, l'anion ou le radical benzyle.

L'examen de ce tableau montre que les réactivités vis-à-vis du cation benzylique, de ces différents monomères se classent dans l'ordre :

$$\text{St} \simeq \text{An} < \text{MOSt} \simeq \text{MAn}.$$

Cependant il est à prévoir que, comme pour certains styrènes substitués en ortho (4) nous observerons lors de la détermination expérimentale de réactivité des perturbations, par rapport aux prévisions théoriques, ces perturbations étant dues aux gênes stériques.

TABLEAU

Sommets	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				Q					
MOSt	1,078	0,962	1,015	0,999	1,015	0,962	0,992	1,052	1,926
MAn	1,072	0,976	1,014	1,012	1,014	0,976	1,075	0,932	1,928
St	1,031	0,996	1,044	0,949	1,044	0,996	0,997	1,024	1,919
An	1,024	1,010	1,044	0,962	1,044	1,010	1,080	0,904	1,921
				S					
MOSt	1,017	1,050	1,107	1,003	1,107	1,050	0,907	1,512	1,371
MAn	1,041	1,116	1,113	1,081	1,113	1,116	1,156	1,545	1,393
St	0,890	0,928	0,970	0,872	0,970	0,928	0,909	1,389	1,328
An	0,898	0,987	0,975	0,935	0,975	0,987	1,143	1,397	1,347
				F					
MOSt	0,316	0,118	0,100	0,325	0,100	0,118	0,157	0,589	0,177
MAn	0,279	0,137	0,081	0,311	0,081	0,137	0,249	0,573	0,155
St	0,277	0,133	0,103	0,297	0,103	0,133	0,187	0,592	0,176
An	0,237	0,151	0,085	0,286	0,085	0,151	0,282	0,570	0,153
				E^+					
MOSt	0,727	0,763	0,793	0,728	0,793	0,763	0,678	1,051	0,924
MAn	0,742	0,800	0,796	0,772	0,796	0,800	0,821	1,069	0,937
St	0,654	0,692	0,714	0,651	0,714	0,692	0,679	0,980	0,899
An	0,659	0,727	0,716	0,688	0,716	0,727	0,813	0,983	0,910
				$E^{\cdot}$					
MOSt	0,611	0,703	0,674	0,668	0,674	0,703	0,678	0,934	0,552
MAn	0,620	0,711	0,676	0,680	0,676	0,711	0,702	0,947	0,557
St	0,597	0,692	0,657	0,651	0,657	0,692	0,679	0,923	0,542
An	0,601	0,697	0,658	0,658	0,658	0,697	0,697	0,925	0,546
				E^-					
MOSt	0,494	0,644	0,555	0,609	0,555	0,644	0,678	0,818	0,181
MAn	0,499	0,622	0,556	0,589	0,556	0,622	0,584	0,826	0,178
St	0,540	0,693	0,600	0,651	0,600	0,693	0,679	0,866	0,186
An	0,543	0,668	0,600	0,629	0,600	0,668	0,581	0,867	0,182
				W					
MOSt	3,165	2,071	2,051	3,110	2,051	2,071	2,602	1,584	3,412
MAn	3,157	2,027	2,049	3,039	2,049	2,027	2,403	1,386	3,408
St	3,033	2,377	2,363	3,120	2,363	2,377	2,571	1,638	3,428
An	3,030	2,322	2,360	3,140	2,360	2,322	2,378	1,446	3,424

Un certain nombre d'essais préliminaires de polymérisation ont été réalisés.

Dans le cas du méthoxy-4 propényl-1 tétraméthyl-2.3.5.6 benzène les différents amorceurs utilisés n'ont amené la formation d'aucun polymère précipitable par le méthanol et, exception faite lorsque l'amorceur est $TiCl_4$, dans tous les cas le monomère a pu être récupéré en totalité.

En ce qui concerne le méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène des polymères précipitables par le méthanol ont pu être obtenus avec un rendement allant dans certains cas jusqu'à 85 %. Le polymère ayant la viscosité intrinsèque la plus élevée a été obtenu en prenant comme solvant CH_2Cl_2, comme amorceur $SnCl_4$ et en opérant à 0°C avec des concentrations en amorceur et en monomère respectivement égales à 0,05 et 0,2 mole.l^{-1}. Cette viscosité intrinsèque exprimée en 100 ml.g^{-1} vaut 0,1.

Il apparaît pour ces deux monomères des gènes stériques importantes qui diminuent considérablement leur aptitude à se polymériser. Ceci est confirmé dans le cas du méthoxy-4 tétraméthyl-2.3.5.6 styrène par le fait que le spectre de résonance magnétique nucléaire analysé dans un travail précédent [1] donne pour les deux protons du CH_2 vinylique une constante de couplage égale à 2,5 Hz, caractéristique de protons vinyliques appartenant à une double liaison non conjuguée.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) F. Barre et E. Maréchal, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 449.

(2) K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 831.

(3) Y. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, K. Hayashi, S. Okamura et K. Fukui, *J. Pol. Sci.*, 26, 1957, p. 311.

(4) J. Z. Weggers et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

I. N. S. de Chimie industrielle,
et *Institut Scientifique de Haute Normandie,*
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation de traces de fluorure des sels d'aluminium par extraction par solvant.* Note (*) de MM. **Henry Chermette**, **Claude Martelet**, Mme **Denise Sandino** et M. **Jean Tousset**, présentée par M. Gaston Charlot.

On propose une méthode de séparation de fluorure à partir de solutions aqueuses d'aluminium par extraction par solvant. La séparation est totale et indépendante du rapport de concentration fluor/aluminium.

Les principales méthodes de dosage de fluorures [1] ne sont pas applicables en présence d'ions complexant fortement le fluor et une séparation préalable est nécessaire, mais elle est parfois difficile. C'est en particulier le cas de la présence de sels d'aluminium qui gênent la séparation de traces de fluorures.

Une des méthodes les plus utilisées, et sans doute une des plus anciennes [2] est l'entraînement à la vapeur d'acide silicifluorhydrique H_2SiF_6. En présence d'aluminium, il est nécessaire d'opérer à température réactionnelle plus élevée [3]. La séparation n'est totale que pour des rapports de concentration fluorure/aluminium supérieurs à 3 %; d'autre part, pour des valeurs de ce rapport supérieures à 1, la séparation nécessite de recueillir un volume important de distillat [3]. Cette méthode ne convient donc pas à la séparation de traces de fluorures.

La séparation sur résine échangeuse d'ions, avec élution par la soude 0,2 N [4] permet d'obtenir une séparation totale de petites quantités de fluorures. Cependant, si la limite de sensibilité atteint 10^{-6} ion-g/l, le rapport fluorure/aluminium doit être supérieur à 10 %.

L'extraction par solvant de complexes stables de fluorures est un procédé pouvant permettre la séparation totale du fluor de solutions aqueuses d'aluminium; la méthode proposée a une limite de sensibilité pratiquement indépendante du rapport fluorure/aluminium, et permet une séparation totale des ions fluorure même à des teneurs inférieures à 10^{-9} ion-g/l en présence de fortes concentrations d'aluminium (10^{-2} ion-g/l).

Le complexant choisi est le dichlorure de triphénylantimoine, qui complexe les fluorures en phase aqueuse, principalement par formation de fluorohydroxyde de triphénylantimoine [5].

Ce composé est extractible par le tétrachlorure de carbone ou le benzène; sa stabilité est particulièrement grande à des pH compris entre 2 et 7. A ces pH, l'aluminium se trouve, soit à l'état d'hydroxyde d'aluminium (précipité), soit complexé par les ions fluorure. Aussi la formation d'un complexe stable de l'aluminium soluble en phase aqueuse, mais non

extractible, aura pour effet de masquer sous forme soluble l'aluminium à des pH voisins de 6, et par conséquent de déplacer l'équilibre de complexation des ions fluorure, permettant de ce fait la formation de fluorohydroxyde de triphénylantimoine au détriment des complexes aluminium-fluorure.

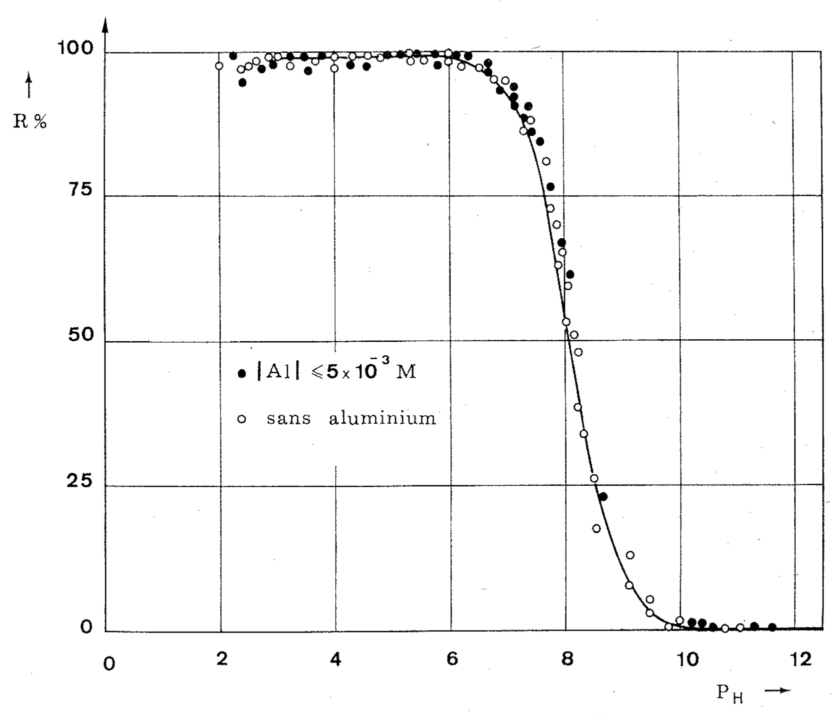


Fig. 1. — Extraction à pH variable de fluorures ($\leq 10^{-3}$ N); par du dichlorure de triphénylantimoine (2.10^{-2} M); DCTA, 10^{-2} M.

L'acide diamino-1.2 cyclohexane N, N, N', N'-tétracétique (DCTA) proposé pour la première fois par Schwarzenbach ([6]) répond à ce critère et permet la formation du complexe particulièrement stable DCTA-Al.

Nous avons utilisé pour cette étude le fluor-18 traceur radioactif préparé par irradiation d'eau distillée dans un faisceau de particules α [([5]), ([7])] et des produits purs commerciaux (« R. P. Prolabo » et dichlorure de triphénylantimoine « Alpha Inorganics »).

Résultats. — *Influence du pH.* — Le pH joue un rôle déterminant sur l'extraction de fluorures par l'entité triphénylantimoine ([5]).

La présence d'aluminium même concentré n'affecte pas les rendements d'extraction (*fig.* 1).

Influence du rapport de concentrations fluorure/aluminium. — Les rendements sont indépendants de ce rapport (*fig.* 2).

Influence du rapport de concentration DCTA/aluminium. — Ce rapport doit être supérieur à l'unité pour avoir une séparation totale du fluorure.

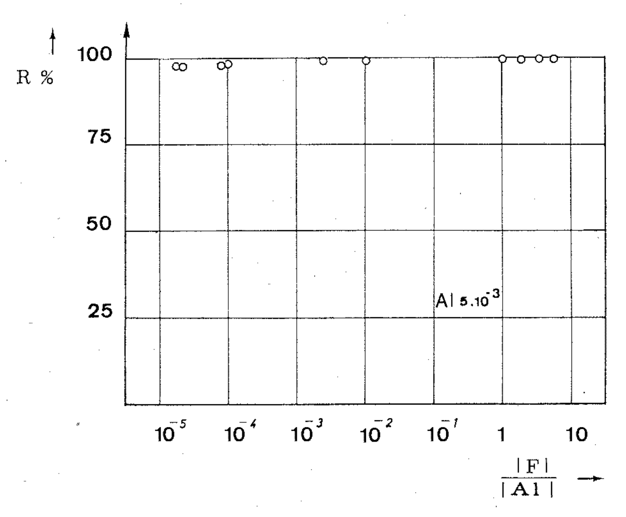


Fig. 2. — Influence du rapport de concentrations fluor/aluminium dans l'extraction de fluorure;
pH 4-6; DCTA, 10^{-2} M; dichlorure de triphénylantimoine, 2.10^{-2} M.

Influence du rapport de concentration fluorure/triphénylantimoine (V). — Ce rapport doit être inférieur à 1 si on veut que la séparation soit totale. De plus, la gamme de pH où la séparation est totale se rétrécit au fur et à mesure que la concentration en dichlorure de triphénylantimoine diminue ([5]). C'est pourquoi, dans un but de séparation, il est préférable d'utiliser des concentrations en triphénylantimoine supérieures à 10^{-3} M/l ([7]).

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson et Cie, Paris, 1966.
(2) H. H. Willard et O. B. Winter, *Ind. Engng. Chem.*, Anal. ed., n° 5, 1933, p. 7.
(3) B. Vialatte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1971, p. 347.
(4) J. Coursier et J. Saulnier, *Anal. Chim. Acta*, 14, 1965, p. 62.
(5) H. Chermette, *Thèse Doct. Spéc. 3e cycle*, Lyon, 1971.
(6) G. Schwarzenbach, R. Gut et G. Anderreg, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 937.
(7) D. Sandino, *Thèse Doct. Spéc. 3e cycle* (à soutenir).

Institut de Physique nucléaire
de l'Université Claude Bernard de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de deux étapes dans l'oxydation du diborure de zirconium.* Note (*) de MM. **Albert Lebugle** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux domaines de température sont à considérer dans l'oxydation du diborure de zirconium. Dans le premier, le diborure subit une oxydation ménagée par suite de la formation à sa surface d'un film continu de zircone amorphe stabilisée par l'oxyde borique. Dans le deuxième, le diborure subit une oxydation rapide par suite de la formation d'une couche discontinue de zircone cristallisée quadratique.

On sait que le diborure de zirconium est très oxydable. Cette grande sensibilité à l'oxydation, qui limite son utilisation en tant que réfractaire, a fait l'objet de nombreuses recherches [(1) à (8)].

Nous avons repris l'étude cinétique du début du processus d'oxydation en utilisant du diborure pulvérulent d'une surface spécifique de 0,2 m^2/g, et en nous plaçant dans des conditions telles que le taux d'oxydation soit très faible : on peut considérer que dans ces conditions, la surface du diborure reste inchangée et que par conséquent les théories élaborées pour des échantillons à surface constante sont applicables. Parallèlement, nous avons suivi l'oxydation par examens micrographiques d'échantillons frittés.

Nos essais ont été généralement menés à l'air, dans le gaz carbonique, ou dans un mélange argon-oxygène contenant 50 % d'oxygène, à la pression atmosphérique, dans un domaine de température compris entre 20 et 700°C. En outre, certaines expériences ont été réalisées dans une atmosphère humide obtenue en faisant traverser par les gaz un saturateur contenant de l'eau à 80°C.

La thermogravimétrie en température croissante (350°/h), permet d'observer dans toutes les atmosphères utilisées deux types d'oxydation (*fig.* 1) : une oxydation lente aux basses températures et une oxydation très rapide aux températures plus élevées.

L'étude thermogravimétrique isotherme de l'oxydation du diborure de zirconium en poudre a été effectuée en atmosphère sèche et en atmosphère humide, et a conduit aux résultats suivants :

En atmosphère sèche, dans le mélange argon-oxygène, l'oxydation lente du diborure est observée jusque vers 520°C et l'oxydation rapide intervient à partir de 610°C. Entre 520 et 610°C se situe un domaine de température intermédiaire où l'on passe d'un type d'oxydation à l'autre.

La courbe I (*fig.* 2) a été obtenue dans le domaine d'oxydation lente. Elle correspond à une loi exprimée par la relation $(\Delta P)^{1,5} = kt$ (ΔP, augmentation de poids). Dans nos conditions expérimentales, cette loi est compatible avec la formation d'un film mince continu à la surface du

diborure. Ce film provoque par interférence un changement de teinte de l'échantillon : elle passe au cours de l'oxydation du gris au vert, au marron, puis au bleu. Par ailleurs, le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon oxydé dans ce domaine ne permet de mettre en évidence qu'une formation d'acide borique. Cet acide provient de l'hydratation à l'air de l'oxyde borique produit au cours de l'oxydation. Aucune autre phase cristallisée, ni aucune modification des paramètres cristallographiques du diborure ne sont décelables. Il se forme également au cours du processus de la zircone amorphe.

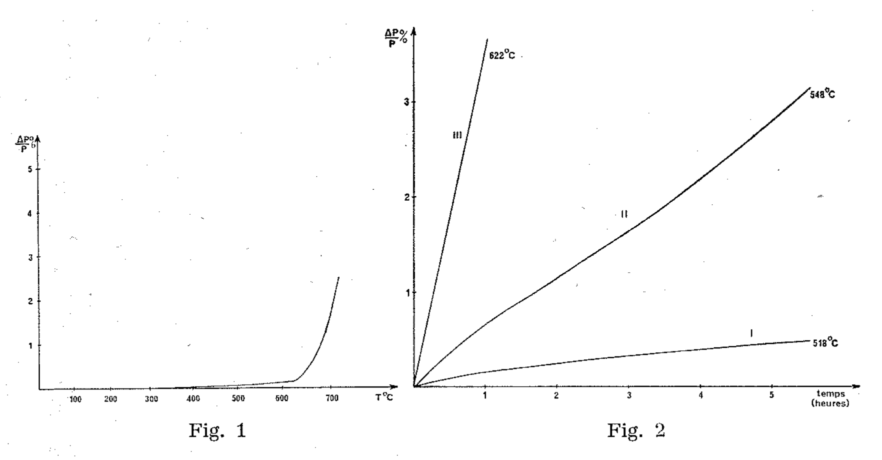


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique de ZrB_2 en température croissante en atmosphère oxydante.

Fig. 2. — Analyses thermogravimétriques isothermes de ZrB_2 dans le mélange oxygène-argon sec.

Dans la zone de température intermédiaire, l'oxydation du diborure se déroule en plusieurs périodes (*fig.* 2, courbe II) : dans une première période, la courbe s'interprète par une loi de la forme $(\Delta P)^{1,17} = kt$ et la vitesse d'oxydation diminue au cours du temps. Il apparaît ensuite une deuxième période au cours de laquelle la vitesse d'oxydation augmente avec le temps. La courbe s'exprime alors par la relation $(\Delta P)^{0,87} = kt$. La durée de ces deux périodes diminue très rapidement quand la température s'élève, et n'est pratiquement plus mesurable au-dessus de 610°C. Après ces périodes initiales, l'oxydation suit une loi linéaire. La diffraction des rayons X permet d'observer, en plus de l'acide borique, une formation de zircone quadratique mal cristallisée à la fin de la deuxième période et au cours de l'oxydation linéaire.

Dans le domaine d'oxydation rapide, au-dessus de 610°C, une loi d'oxydation linéaire s'instaure très rapidement (*fig.* 2, courbe III) : l'oxydation conduit alors à de l'oxyde borique et à de la zircone quadratique.

Dans tous les cas où la zircone apparaît sous forme quadratique, les teintes d'interférence que nous avons précédemment signalées n'apparaissent pas.

En atmosphère humide, dans le gaz carbonique, à l'air, ou dans le mélange argon-oxygène, l'oxydation lente se manifeste jusqu'à 610°C. Au-dessus de cette température, l'oxydation devient très rapide. Une étude thermogravimétrique isotherme à 540°C de l'oxydation lente du diborure

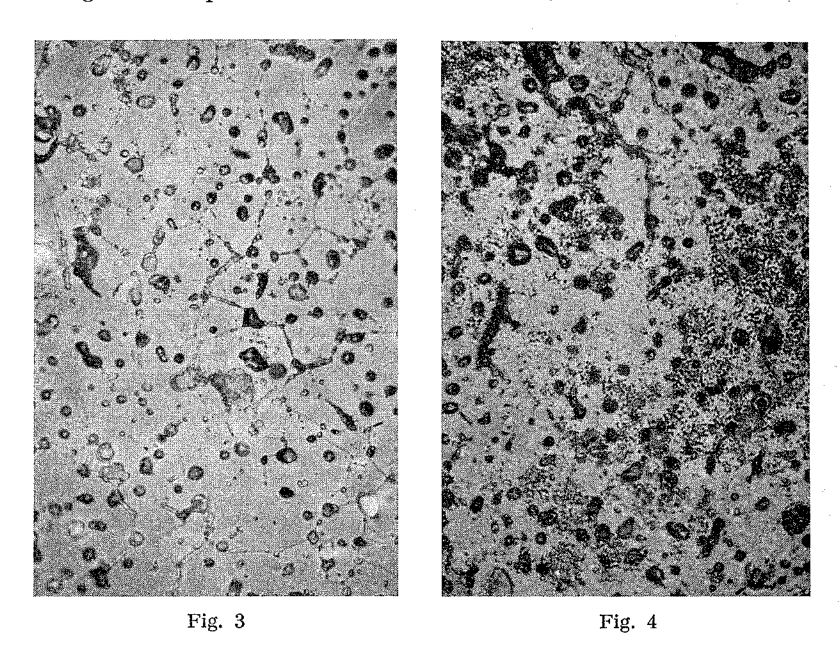


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Micrographie de ZrB_2 oxydé à 600° à l'air (G×450)

Fig. 4. — Micrographie de ZrB_2 oxydé après cristallisation du film d'oxyde à 700° (G×450)

à l'air indique que la cinétique d'oxydation obéit à une loi parabolique $(\Delta P)^2 = kt$, compatible avec la formation d'un film mince continu à la surface du diborure. Dans ce cas l'oxyde borique est entraîné par la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère oxydante quand l'oxydation est lente. Cela nous a permis de déterminer la nature du film continu formé dans ces conditions. Lorsqu'on soumet en effet les échantillons oxydés à une analyse thermique différentielle, on observe un phénomène exothermique à 660°C. Ce phénomène est dû à la cristallisation du film d'oxyde, cristallisation mise en évidence par diffraction des rayons X. En outre, nous avons constaté qu'une solution solide amorphe saturée d'oxyde borique dans la zircone cristallise par chauffage au voisinage de 660°C.

Il apparaît ainsi que le film continu formé au cours de l'oxydation lente en atmosphère humide est constitué par une solution solide amorphe d'oxyde borique dans la zircone.

Ces observations ont été complétées par la micrographie effectuée sur des échantillons de diborure fritté, oxydés à 600° à l'air : la teneur de l'air en vapeur d'eau est suffisante pour permettre l'entraînement de l'oxyde borique libre. On voit sur la figure 3, le film continu interférentiel formé à la surface de l'échantillon. Si l'on porte l'échantillon précédent à une température suffisante pour que la zircone cristallise, pendant un temps assez bref pour que l'oxydation ne se développe pas, on constate que le film continu coalesce pour donner naissance à une pigmentation (*fig.* 4).

En résumé, ces résultats montrent qu'il se forme un film continu de solution solide amorphe d'oxyde borique dans la zircone dans le domaine d'oxydation lente du diborure de zirconium et que la cristallisation de cette couche la rend discontinue : cette discontinuité permet de rendre compte de l'allure linéaire de l'oxydation observée au cours de l'étude cinétique.

(*) Séance du 17 mai 1971.

(1) F. H. Brown Jr, Progress Report n° 20-252, Jet Propulsion Laboratory California, 25 février 1955.

(2) G. A. Meyerson, G. V. Samsonov, R. B. Kotelnikov, M. S. Voyona, I. P. Yeterjera et S. D. Krasnenova, *Akad. Nauk. S. S. S. R. Zh. Neorgancheskoy Khimii, de Konferenskiya Po Khimii Bora Iyego Soyedineii*, 1955, 1960, p. 577.

(3) A. K. Kuriakose et J. L. Margrave, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 827.

(4) J. Berkowitz-Mattuck, *Thermodynamic Kinetic Studies for a Refractory Materials*, Program AST-TDR 62-204, Part II, mai 1963.

(5) J. Berkowitz-Mattuck, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 908.

(6) L. Kaufman, E. V. Claugherty et J. B. Berkowitz-Mattuck, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 458-466.

(7) R. F. Voitovich, E. A. Pugach et L. A. Men'shikova, *Porosh. Met.*, 7, (6), 1967, p. 44-48.

(8) R. J. Irving et I. G. Worsley, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 103-112.

Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes Températures, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31-Toulouse, Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les défauts de structure du dioxyde de cérium.* Note (*) de MM. **Yves Wilbert**, **Jean-Jacques Oehlig** et **Alain Duquesnoy**, présentée par M. Georges Champetier.

La phase cubique $C_{1+y}O_2$ est étudiée à l'équilibre thermodynamique (T et p_{O_2}) par thermogravimétrie, mesures de conductibilité et diffraction X à haute température. Les résultats obtenus sont interprétés par la présence d'atomes Ce_i et d'ions $Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ en positions interstitielles dans le réseau. La limite d'existence, côté oxyde hexagonal Ce_2O_3, est définie dans le plan $\log p_{O_2}$, T°K par l'équation $\log p_{O_2} = -43\,450\ (1/T°K) + 13{,}3$.

Les théories avancées sur la structure du dioxyde de cérium non stœchiométrique considèrent généralement deux types de défauts : lacunes en oxygène plus ou moins ionisées [(1), (2)] et ions cérium interstitiels, soit dans la notation de Kröger et Vink (3), $Ce_i^{\cdot}$ et $Ce_i^{\cdot\cdot}$ (4) ou $C_i^{\cdot\cdot\cdot}$ et $Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (5). Elles sont en désaccord et ne rendent compte séparément que d'une faible partie des divers travaux expérimentaux [(5) à (10)].

A l'aide des techniques habituelles du laboratoire [(11), (12)], nous avons repris l'étude de l'oxyde de cérium, noté $Ce_{1+y}O_2$; dans cette formule, $y = 2.[Ce]/[O] - 1$ mesure l'écart à la stœchiométrie. Les courbes $y = f(\log p_{O_2})$ et $\log R_{exp} = f'(\log p_{O_2})$ des figures 1 et 2 représentent respectivement les variations isothermes de la composition chimique et de la résistance électrique de l'oxyde de cérium en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Les parties extrêmes, 1 *a*-2 *a* et 1 *c*-2 *c*, sont perturbées par des phénomènes non contrôlables empêchant toute explication quantitative.

— Vers les fortes pressions d'oxygène (1050°C; $10^{-7} < p_{O_2} < 1$ atm), l'écart à la stœchiométrie est très faible ($y < 10^{-3}$) et la présence d'impuretés influe sur le comportement électrique de l'oxyde (13).

— Vers les faibles pressions d'oxygène (1050°C; $10^{-19,4} < p_{O_2} < 10^{-15}$ atm), il y a sublimation de cérium, retrouvé à l'état oxydé dans les parties froides du tube laboratoire. Par analogie avec les oxydes ZnO et MnO (type *n*), ceci tend à indiquer l'existence d'atomes et d'ions cérium interstitiels dans le réseau.

Seules les parties centrales 1 *b*-2 *b* (1 050°C; $10^{-15} < p_{O_2} < 10^{-7}$) sont reproductibles quelle que soit la pureté de l'oxyde. Dans ce domaine, l'écart à la stœchiométrie varie de façon complexe avec la pression d'oxygène ($y \propto p_{O_2}^{-1/3}$ vers les plus grandes pressions d'oxygène) et la conductivité électrique, proportionnelle à $p_{O_2}^{-1/5}$, correspond à une semi-conduction de

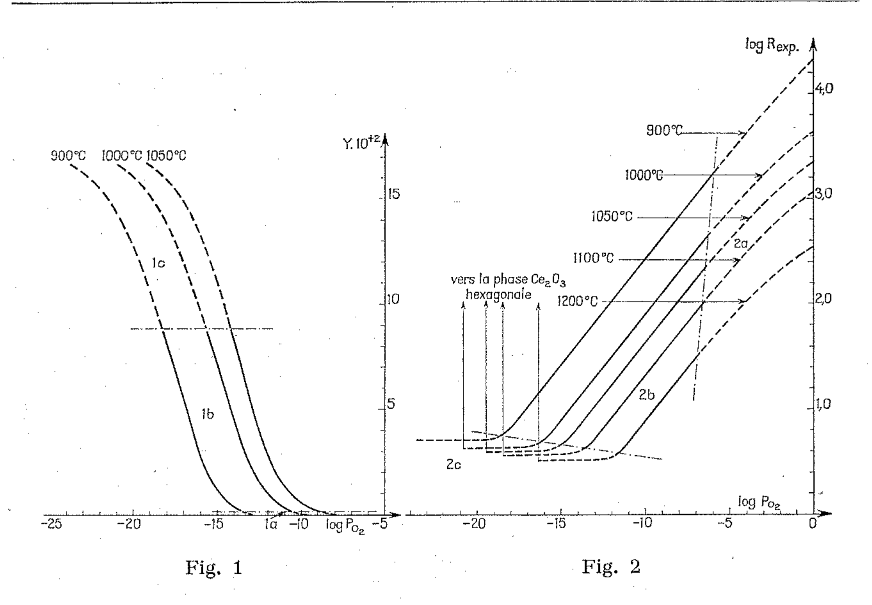


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variations isothermes de la composition chimique de $Ce_{1+y}O_2$ en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme $y.10^2$, log p_{O_2}).

Fig. 2. — Variations isothermes de la conductivité électrique de $Ce_{1+y}O_2$ en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2}).

Domaines 1 *a*, 2 *a* : faibles écarts à la stœchiométrie, $y < 10^{-3}$, influence des impuretés.

» 1 *b*, 2 *b* : (courbes en traits pleins) $10^{-3} < y < 0{,}09$, log $R_{exp} \propto p_{O_2}^{1/5}$; défauts prédominants : atomes Ce_i et ions $Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ en positions interstitielles.

» 1 *c*, 2 *c* : $y > 0{,}09$, sublimation de cérium.

type *n* pur. Si l'on admet que la variation des défauts réticulaires résulte principalement des équilibres :

$$V_i + \text{Ce (réticulaire)} + 2\ \text{O (réticulaire)} \rightleftharpoons Ce_i + O_2\ \text{(gaz)}$$

et $Ce_i \rightleftharpoons Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,e^-$, l'application de la loi d'action de masse conduit aux relations

$$K_1 = [Ce_i].p_{O_2} \qquad \text{et} \qquad K_2 = [Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}].[e^-]^4.[Ce_i]^{-1}.$$

Les sites interstitiels V_i sont en position et concentration identiques aux ions Ce (réticulaire), le sous-réseau oxygène reste parfait; par suite,

$$y = [Ce_i] + [Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}] \qquad \text{et} \qquad [e^-] = 4[Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}].$$

On obtient finalement

$$\frac{1}{\mathrm{R}} \propto [e^-] = (4\,\mathrm{K}_1\,\mathrm{K}_2)^{\frac{1}{5}}\, p_{\mathrm{O}_2}^{-\frac{1}{5}} \qquad \text{et} \qquad y = \frac{1}{4}\,(4\,\mathrm{K}_1\,\mathrm{K}_2)^{\frac{1}{5}}\, p_{\mathrm{O}_2}^{-\frac{1}{5}} + \mathrm{K}_1\, p_{\mathrm{O}_2}^{-1}$$

en accord avec nos résultats expérimentaux qui permettent le calcul des constantes K_1 et K_2; à 1000°C,

$$\mathrm{K}_1 = 5{,}9.10^{-17} \qquad \mathrm{K}_2 = 1{,}0.10^{-5}.$$

Parallèlement, les diverses phases du système Ce—O, stables dans les mêmes domaines de température et de pression d'oxygène, sont repérées par analyse aux rayons X d'échantillons en équilibre thermodynamique. Le produit est déposé sur une grille de platine et placé au centre d'une chambre de diffraction haute température dont l'atmosphère et la température sont contrôlées au niveau même de l'oxyde.

Les résultats obtenus confirment partiellement les précédentes déterminations [([14]), ([15]), ([16])], c'est-à-dire l'existence des phases :

— hexagonale du type A des sesquioxydes des lanthanides ($a = 3{,}91$ Å, $c = 5{,}96$ Å à 1 150°C dans l'hydrogène désoxygéné et anhydre, $p_{O_2} < 10^{-19,5}$ atm);

— cubique type fluorine, $Ce_{1+y}O_2$ ($a = 5{,}55$ Å à 1 150°C et

$$p_{\mathrm{O}_2} = 10^{-15,6}\ \text{atm}).$$

Par contre, nous n'avons pas observé l'apparition du type C lacunaire en oxygène, des sesquioxydes des lanthanides [([17]), ([18])]; cette constatation ne peut que corroborer l'hypothèse faite sur la nature des défauts réticulaires de l'oxyde de cérium : atomes Ce_i et ions $Ce_i^{\cdots\cdot}$ interstitiels.

La composition limite de la solution solide $Ce_{1+y}O_2$, côté phase hexagonale, est environ $Ce_{1,17}O_2$. L'équilibre oxyde cubique limite $\rightleftharpoons$ oxyde hexagonal (Ce_2O_3) est nettement défini par les discontinuités des courbes de la figure 2; dans le plan $\log p_{O_2}$, 1/T°K, il est représenté par la droite d'équation $\log p_{O_2} = -\,43\,450\,(1/T°K) + 13{,}3$.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) C. J. Kevane, *Phys. Rev.*, 133 (5 A), 1964, p. A 1431.

(2) R. N. Blumenthal et J. E. Laubach, *Chemical Abstract*, 69 (10), 1968, p. 39593 V et *Anisotropy in Single, Cristal Refractory Compounds*, 2, Plenum Press, New-York, 1968, p. 137.

(3) A. Kröger et H. T. Vink, *Solid State Physics*, in F. Seitz et D. Turnbull, 3, p. 307 (Academic Press, New York, 1956).

(4) J. Rudolph, *Z. Naturforsch.*, 14 *a*, 1959, p. 727.

(5) P. Kofstad et A. Z. Hed, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 (12), 1967, p. 681.

(6) R. N. Blumenthal, P. W. Lee et R. J. Panlener, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 123.

(7) G. Brauer, K. A. Gingerich et U. Holtschmidt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1960, p. 77.

([8]) D. F. A. Kuznetsov, V. I. Belvy et T. N. Resukhina, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 139, 1961, p. 1405.
([9]) D. J. M. Bevan et J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1509.
([10]) E. H. Greener, J. M. Wimmer et W. H. Hirthe, *Rare Earth Research*, 2, 1964, p. 539, (Ed. K. S. Vorres, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York).
([11]) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1965, p. 201.
([12]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
([13]) Y. Wilbert, J. J. Oehlig et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1960.
([14]) D. J. M. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 1955, p. 49.
([15]) G. Brauer et K. A. Gingerich, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1960, p. 87.
([16]) T. Sata et M. Yoshimura, *Bull. Tokio Inst. Technol.*, 66.01 (84), 1968, p. 13.
([17]) Y. Wilbert, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1539.
([18]) Y. Wilbert et F. Marion, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 736.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U. R. E. des Sciences exactes
et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80-*Amiens, Somme.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la nature du métal sur la stéréochimie de la cétonisation d'un énolate par action des acides acétique et trifluoroacétique dans un solvant apolaire.* Note (*) de Mme **Micheline Charpentier**, M. **Jean Sansoulet** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La stéréochimie de la cétonisation des énolates **4** par les acides acétique et trifluoroacétique dans le toluène varie en fonction de la nature du métal. La protonation équatoriale préférentielle est d'autant plus favorisée que la structure électronique de l'énolate s'éloigne de celle d'un énol et se rapproche de celle d'un carbanion (augmentation de la polarité de la liaison O—M).

Comme il a été déjà signalé à maintes reprises [(1), (2), (3)], les travaux de Nesmeyanov et de ses collaborateurs, d'une part (4) et ceux de Zimmerman de l'autre (4) laissaient prévoir que le déroulement stérique de la cétonisation d'un énolate devrait dépendre, entre autres, de la nature de la partie cationique de ce composé. En effet, il découle des travaux de Nesmeyanov que la barrière de rotation autour de la liaison C_α, C_β d'un énolate diminue lorsque la polarité de la liaison O—M augmente (4). En d'autres termes l'indice de liaison entre les carbones α et β diminue alors que celle entre le carbone β et l'oxygène augmente et partant, l'énolate acquiert une ressemblance avec un carbanion lorsque le métal est très électropositif (schéma ci-dessous) :

$$\overset{\alpha}{C}=\overset{\beta}{C}-\bar{O}\ldots\overset{+}{M} \quad \leftrightarrow \quad \overset{\alpha}{\underset{\ominus}{C}}-\overset{\beta}{C}=O\ldots\overset{+}{M}$$

(A) (B)

Or, Zimmerman a montré que la stéréochimie de la protonation d'un anion dérivé d'une sulfone dont la structure se rapproche d'un carbanion, est différente de celle de la protonation d'une double liaison énolique [(5), (6)]. On pouvait donc s'attendre à ce que la stéréochimie de la protonation d'un énolate varie en fonction de la nature du cation qui lui est associé.

Les premières tentatives de vérification expérimentale de cette hypothèse effectuées dans notre laboratoire sur les énolates **1** (M = Mg, Li, Na, K, Cs) n'ont pas abouti : la cétonisation de ces énolates réalisée dans un milieu hydro-ammoniacal a conduit, indépendamment de la nature du métal, sensiblement aux mêmes proportions de cétones isomères *cis* **2** et *trans* **3** (respectivement 80 et 20 %) [(2), (3)].

OM ; H ; C_6H_5 ; C_6H_5 **1** $\xrightarrow{(H^+)}$ COC_6H_5 ; C_6H_5 ; cis + trans **2** **3**

Malgré ce résultat décevant nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de cette question sur un autre exemple et dans d'autres conditions.

On pouvait se demander en effet si les énolates **1** en raison de l'encombrement créé par le phényle-2 juxtacyclique ne constituent pas un cas particulier ([7]). On pouvait se demander en outre, si le milieu dans lequel a été réalisée la cétonisation n'était pas défavorable à la manifestation de l'influence du cation, puisqu'il est bien connu que l'influence mutuelle cation-anion diminue avec l'augmentation du pouvoir solvatant ou dissociant du solvant. Or, le milieu hydro-ammoniacal est à la fois solvatant et dissociant [([8]), ([9])]. Afin de reprendre l'étude du problème, nous avons choisi les énolates **4** dont la partie anionique présente moins de facteurs structuraux susceptibles de varier au cours de la cétonisation que celle des énolates précédemment étudiés **1**. Contrairement à ces derniers les énolates **4** sont dénués d'isomérie *cis-trans*; de plus, il est certain que le substituant ter-butyle en 4 leur confère une stabilité conformationnelle plus grande que celle qui est imposée par le phényle en 2 aux énolates **1**.

COC_6H_5 (**7**) $\xrightarrow[NH_3]{M}$ $=C(C_6H_5)OM$ (**4**) $\xrightarrow{(H^+)}$ COC_6H_5, H (**6**) + H, COC_6H_5 (**5**)

En effet, dans le cas de l'énolate **1** deux interactions stériques sont concurrentes : l'interaction diaxale 1-3 pour le conformère dont C_6H_5 est axial et l'interaction « allylique Al-3 » pour celui dont le phényle est équatorial. De ce fait, comme Johnson et Malhotra l'ont montré, la différence de stabilité entre les deux conformères est atténuée ([10]).

Quant à l'étude du déroulement stérique de la cétonisation des énolates **4** elle est facilitée par le fait que les deux cétones stéréoisomères, *trans* **5** et *cis* **6** susceptibles de se former sont connues ([11]), leur proportion relative dans un mélange peut être déterminée aisément par CPG, et leur stabilité relative a été déterminée ([12]) : à l'équilibre ce mélange est constitué par 95 % de **5**.

Chacun des énolates **4** (M = Li, Na, K) étudiés dans le présent travail s'obtient en réduisant la cétone éthylénique **7** par le métal correspondant dans l'ammoniac [([2]), ([3])]. Guidés par le souci d'entraver la dissociation ionique de l'énolate métallique, nous avons effectué la cétonisation dans le toluène qui, tout en étant apolaire, est un bon solvant des énolates étudiés. De plus, ce solvant est très peu basique et, de ce fait, il n'est pas apte à dissocier les acides faibles ([13]). On peut donc considérer que dans ce solvant les agents protonants choisis sont des espèces uniques, électriquement neutres, c'est-à-dire que le milieu est pratiquement exempt de protons solvatés. Ce point nous praît important, car il ressort des données de la littérature que le mécanisme de la cétonisation peut dépendre de la structure du donneur de proton ([14]).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

Ces résultats montrent en premier lieu que conformément à notre hypothèse la stéréochimie de la cétonisation est effectivement influencée par la nature du cation, en deuxième lieu que la proportion de la cétone *trans* **5** pour tous les énolates étudiés est inférieure à celle de la cétone *cis* **6** et qu'elle diminue en fonction du cation dans l'ordre suivant : $Li^+ > Na^+ > K^+$.

TABLEAU

Pour-cent de cétone trans (*)

Énolate 4	CH_3COOH/toluème à 99 %, 2 M	CF_3COOH/toluène 2 M
M = Li	42	41
M = Na	37	41
M = K	20	26
$+\langle\,\rangle{=}C(OCH_3)(C_6H_5)$	80	–

(*) L'erreur maximale expérimentale sur les valeurs données est de ± 2.

En d'autres termes, la cétonisation des énolates étudiés s'effectue de préférence par une protonation équatoriale. Il est intéressant de noter que l'hydrolyse par l'acide acétique à 99 % de l'éther d'énol correspondant aboutit au résultat contraire puisqu'elle conduit à 80 % de cétone *trans* (*voir* tableau). Il convient de discuter ces résultats à la lumière des récentes études par RMN et ultraviolet des effets, d'une part de solvants et, d'autre part, de cations sur la structure électronique des systèmes anioniques mésomères tels que les nitronates ([15]), les phénates ([15]) et les énolates dérivés de la méthyl-2 cyclohexanone ([16]). Ces études confirment pleinement les conclusions qui découlent des travaux de Nesmeyanov exposées plus haut. En effet, il ressort de ces études que la distribution des charges ainsi que l'état d'hybridation des atomes faisant partie de tels systèmes sont fonction du degré de coordination du cation avec l'oxygène : l'affaiblissement de cette liaison est accompagné d'un relâchement de la charge négative, ce qui se traduit dans le cas d'un énolate par une diminution de l'indice de liaison C_β, C_α et une exaltation du caractère carbanionique du carbone β (*voir* schéma p. 554).

Notons que les études préliminaires par RMN effectuées dans notre laboratoire de l'influence du métal sur la structure électronique des énolates **8** conduisent aux mêmes conclusions,

$$(CH_3)_2CH{-}CH{=}C\,(OM)C_6H_5$$

8

La confrontation de toutes ces données avec les résultats de la présente étude permet d'affirmer que la protonation équatoriale d'un énolate est d'autant plus favorisée que sa structure électronique s'éloigne de celle d'un énol, (structure limite A) et se rapproche de celle d'un carbanion (structure limite B).

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) M. Charpentier, H. Rivière, A. Skrobek et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1444.

(2) P. Angibeaud, H. Rivière et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2937.

(3) P. Angibeaud, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Orsay, 1968.

(4) A. N. Nesmeyanov et M. I. Kabatchnik, *Experientia Supplementum* II, 7, 1955, p. 56.

(5) H. E. Zimmerman, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 549.

(6) H. E. Zimmerman et B. S. Thyacarajan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3060.

(7) Des travaux récents de F. G. Bordwell et K. C. Yee renforcent cette hypothèse (*J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5939).

(8) J. A. Parker, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 1.

(9) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1456.

(10) F. Johnson et S. K. Malhotra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5492 et 5493.

(11) D. Baudry, J.-P. Bégué, M. Bettahar, M. Charpentier, C. Pardo et J. Sansoulet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1413.

(12) D. Baudry, *Thèse 3e cycle*, Orsay 1969,

(13) G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 239.

(14) Cette question est à l'étude dans notre laboratoire.

(15) R. C. Kerber et A. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 367.

(16) G. Stork et P. F. Hudrlik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4464.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1). *Famille des Buxacées. Alcaloïdes du* Buxus madagascarica *Baillon subsp.* Xerophila forma salicicola : *cycloprotobuxines* F *et* C, *buxamine* A, *désoxy*-16 *buxidiénine* C, *buxitriénine* C. Note (*) de Mme **Françoise Khuong-Huu**, MM. **René Paris**, **Roger Razafindrambao**, **André Cave** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Cinq alcaloïdes ont été isolés des écorces de tiges et de racines du *B. madagascarica* : les cycloprotobuxines F et C qui sont des dérivés du *cyclo*-9 β.19 triméthyl-4.4′.14 α prégnane-5 α, la buxamine A, la désoxy-16 buxidiénine C et la buxitriénine C qui appartiennent à la série de l'*abeo*-9 (10 → 19) triméthyl-4.4′.14 α prégnane-5 α. La buxitriénine C qui comporte un système triénique conjugué 1 (2), 10 (19), 9 (11) représente un nouveau type d'alcaloïdes des Buxacées.

Les écorces de tiges et de racines du *Buxus madagascarica* Baillon subsp. *Xerophila forma salicicola*, ont été récoltées dans la forêt de Zombitse, à 10 km de la ville de Sakaraka, dans l'île de Madagascar. Les écorces de tiges renferment 5,6 % et les écorces de racine 8,8 % d'alcaloïdes totaux. En combinant les techniques de partage (tampon à pH 5/chlorure de méthylène) et de chromatographies successives sur colonnes d'alumine, on a isolé cinq alcaloïdes : des écorces de tiges, la cycloprotobuxine C, la cycloprotobuxine F et la désoxy-16 buxidiénine C, et des écorces de racines, les cycloprotobuxines C et F, la désoxy-16 buxidiénine C, la buxamine A et la buxitriénine C.

$N(CH_3)_2$ HN R

Cycloprotobuxines

C , 1a , R = CH_3

F , 1b , R = H

1c , R = CHO

$N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$

Buxamine A, **2**

$N(CH_3)_2$ HN CH_3 CH_2OH

Désoxy-16 buxidiénine C, **3**

$N(CH_3)_2$ CH_3N O

4

$N(CH_3)_2$ HN CH_3 CH_2OH

Buxitriénine C, **5**

La cycloprotobuxine C, **1** *a* (2) est identique à celle déjà décrite à propos des alcaloïdes du *Buxus balearica* (3).

La CYCLOPROTOBUXINE F, **1** *b*, $C_{26}H_{46}N_2$, F 163°, $[\alpha]_D + 42°$, cristallise du méthanol; *RMN* : 4 *s* à 0,75, 0,76, 0,93, 0,93, de CH_3 tertiaires, *d*, J = 6 Hz, 0,88, du CH_3-21, *s*, 2,18, du groupe N $(CH_3)_2$, *AB*, J = 5 Hz, 0,30 et 0,56, du CH_2 cyclopropanique. Dans l'acétone, on obtient un dérivé caractéristique ([4]), la N-3-ISOPROPYLIDÈNE CYCLOPROTOBUXINE F, $C_{29}H_{50}N_2$, F 192-193°, $[\alpha]_D + 86°$; spectre infrarouge : ν (C=N) à 1640 cm^{-1}; *RMN* : *AB*, J = 5 Hz, 0,33 et 0,60, du CH_2 cyclopropanique, 4 *s*, 0,66, 0,93, 0,96, 0,96, de CH_3 tertiaires, *d*, J = 6 Hz, 0,87, du CH_3-21, 2 *s*, 1,80 et 1,98, du groupe N=C $(CH_3)_2$, *s*, 2,2, de N $(CH_3)_2$; *SM* : $M^{+\cdot} = 426$, M-15, M-43 et pic de base à *m/e* 72 caractéristique du groupe diméthylamino-20 ([5]) dans la série du prégnane.

1 *b*, traité par l'acide formique en présence d'anhydride acétique, donne la N-3-formylcycloprotobuxine F, **1** *c*, F 280° (méthanol), $[\alpha]_D + 10°$, spectre infrarouge : ν (C=O) à 1678 cm^{-1}; *RMN* : H—C=O à 8,1. **1** *c*, réduit par $LiAlH_4$, conduit à la cycloprotobuxine C, **1** *a*, ce qui établit la structure de **1** *b* comme étant l'amino-3 β diméthylamino 20 α *cyclo*-9 β.19 triméthyl-4.4'.14 α prégnane-5 α.

La BUXAMINE A, **2**, $C_{28}H_{48}N_2$, F 134° (acétone), $[\alpha]_D + 40°$ présente en ultraviolet les maximums d'un diène conjugué *trans* à 238, 246 et 254 nm (log ε 3,42, 3,67 et 3,40); *RMN* : 4 *s* à 0,71, 0,71, 0,71 et 1,0, de CH_3 tertiaires, *d*, J = 6 Hz, 0,85, du CH_3-21, indiquant une substitution par un groupe diméthylamino-20 α ([6]), 2 *s*, 2,20 et 2,26, de deux N $(CH_3)_2$, *m*, 5,50 et *s* large, 5,92, caractérisant le diène conjugué, des deux protons oléfiniques H-11 et H-19; *SM* : $M^{+\cdot} = 412$, M-15, pic de base à *m/e* 72 [N $(CH_3)_2$ en 20], ions à *m/e* 58, 71, 84 [N $(CH_3)_2$ en 3] ([6]).

La DÉSOXY-16 BUXIDIÉNINE C, **3**, $C_{27}H_{46}ON_2$, F 200-201°, $[\alpha]_D + 55°$, présente également en ultraviolet l'absorption d'un diène conjugué *trans* : λ_{max} à 238, 246 et 254 nm, log ε 3,42, 3,67 et 3,40; *RMN* : 3 *s*, 0,70, 0,75 et 0,85, de CH_3 tertiaires, *d*, J = 6 Hz, 0,83, du CH_3-21, *s*, 2,18, de N $(CH_3)_2$, *s*, 2,45, de NCH_3, *AB*, J = 10 Hz, 3,56 et 3,78, de CH_2OR, *m*, 5,51, de H-11 et *s* large, 5,96, de H-19; *SM* : $M^{+\cdot} = 414$, M-15, ions à *m/e* 72 [N $(CH_3)_2$ en 20], 44, 57 et 70 ($NHCH_3$ en 3).

3, traité par le formaldéhyde dans le dioxanne, conduit à la TÉTRAHYDROOXAZINE, **4**, $C_{28}H_{46}ON_2$, F 177°, $[\alpha]_D + 61°$, ce qui met en évidence la fonction CH_2OH 4 β et le groupe $NHCH_3$ 3 β; *RMN* : 3 *s*, 0,71, 0,75 et 1,05, de CH_3 tertiaires, *d*, J = 6 Hz, 0,85, du CH_3-21, *s*, 2,10, de NCH_3, *s*, 2,20, de N $(CH_3)_2$, *AB*, J = 11 Hz, 3,23 et 3,85, de CH_2OR, *AB*, J = 8 Hz, 3,58 et 4,42, de N—CH_2OR, *m*, 5,58, de H-11 et *s* large, 6,0, de H-19.

La BUXITRIÉNINE C, **5**, $C_{27}H_{44}ON_2$, F 192° (benzène/hexane), $[\alpha]_D + 57°$, est le premier exemple d'alcaloïdes des Buis présentant un triène conjugué 1 (2), 10 (19), 9 (11), spectre ultraviolet : λ_{max} 270, 278 et 289 nm; log ε 3,51, 3,62 et 3,50; spectre infrarouge : ν (OH, NH) à 3 360 cm^{-1}, ν (C=C) à 1 600 et 895 cm^{-1}; *RMN* : 3 *s*, 0,73, 0,74, 0,85, de CH_3 tertiaires, *d*,

$J = 6$ Hz, 0,83, du CH_3-21, *s*, 2,19, de $N(CH_3)_2$, *s*, 2,48, de NCH_3, *m*, 3,23, de H-3 α, *AB*, $J = 10$ Hz, 3,61 et 3,83, de CH_2OR, *m*, 5,74, de H-11, *s* large, 6,08, de H-19, *ABX*, partie *A*, $J_{AB} = 10$ Hz, 5,51 de H-1, partie *B*, $J_{AB} = 10$ Hz, $J_{BX} = 2{,}5$ Hz, 6,08, de H-2; *SM* : $M^{+\cdot} = 412$, ions à *m/e* 72 caractérisant le groupe diméthylamino-20.

Ces données physiques permettent d'attribuer à la buxitriénine C la structure du méthylamino-3 β diméthylamino-20 α hydroxyméthylène-4 β *abeo*-9 (10 → 19) diméthyl-4 α.14 α prégnatriène-1(2), 10 (19), 9 (11), qui doit être confirmée par une synthèse partielle à partir de la cycloxobuxidine F.

Les produits décrits donnent des analyses correctes; les spectres infrarouges ont été mesurés dans le nujol, les spectres ultraviolets dans l'éthanol; les spectres de RMN ont été réalisés sur Varian A-60 A, dans le chloroforme deutérié, déplacements chimiques en parties par millions, référence zéro, tétraméthylsilane; les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme ($C \simeq 1$). Les points de fusion ne sont pas corrigés.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) *Alcaloïdes stéroïdiques*, CXXXV. *Alcaloïdes des Buxacées* (15e communication), F. Khuong-Huu, D. Herlem et M. Bénéchie, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) J. P. Calame et D. Arigoni, *Chimia*, 18, 1964, p. 185.

(3) D. Herlem-Gaulier, F. Khuong-Huu-Lainé, E. Stanislas et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 657.

(4) J. P. Calame, *Thèse de Doctorat*, École Polytechnique, Zürich, 1965.

(5) W. Vetter, P. Longevialle, F. Khuong-Huu-Lainé, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1324.

(6) D. Herlem-Gaulier, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1967.

R. P., R. R. et A. C. :
Laboratoire de Matière médicale,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 5e;
Mme F. K. H. et R. G. :
Groupe des Laboratoires
du Centre national
de la Recherche Scientifique,
Institut de
Chimie des Substances Naturelles,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés du bicyclo-*[4.1.1] *octane.* Note (*) de MM. **Daniel Joulain** et **Francis Rouessac**, présentée par M. Henri Normant.

Différentes voies d'accès au système bicyclo-[4.1.1] octanique ont été étudiées. Seul le réarrangement du composé d'addition du dichlorocarbène sur l'α-pinène a donné le résultat escompté, et a conduit notamment au triméthyl-2.7.7 bicyclo-[4.1.1] octène-2 et à la triméthyl-2.7.7 bicyclo-[4.1.1] octanone-3.

En vue de mener une étude comparative de certaines propriétés physicochimiques de dérivés du pinane et de son homologue supérieur, le bicyclo-[4.1.1] octane, nous avons exploré quelques voies d'accès théoriquement possibles à ce système bicyclique.

Dans un premier stade, nous avons cherché à cycliser des composés du type **1**, **2** *a* et **2** *b*. Nous avons ainsi préparé, *via* la bis-diazocétone déduite de l'acide pinique (1), les composées **2** *a* et **2** *b* non encore décrits. La cyclisation de Dieckmann, opérée dans différentes conditions, du diester **2** *a* n'a pas donné le β-céto-ester **3** *a*, mais le produit de départ inchangé. Quant à la pyrolyse du diacide **2** *b*, en présence de carbonate de cadmium (2), elle s'est révélée également inopérante pour accéder à la cyclanone attendue **3** *b*.

COOMe
COOMe

1

COOR
COOR

2 *a* : R = Me
2 *b* : R = H

O
R
H

3 *a* : R = COOMe
3 *b* : R = H
3 *c* : R = OH

Par ailleurs, la condensation acyloïne du *sym*-homopinate de méthyle **1** (3) dans les conditions décrites par Bloomfield (4) (Na-K, toluène, chlorure de triméthylsilyle) ne conduit pas à une quantité notable du produit normal **3** *c*, bien que la littérature signale un exemple de bicyclo-[4.1.1] octane préparé de cette manière (5).

Après avoir abandonné cette voie, nous avons tenté dans un second stade de réaliser l'homologation directe de cyclanones apparentées à l'α-pinène. Ainsi, les cétones **4**, **5**, **6** et **7** ont été soumises à l'action du diazométhane dans l'éther, avec ou sans alumine comme catalyseur (6). Les produits bruts de réaction, analysés en C. P. V. ont montré qu'ils étaient constitués uniquement des cétones de départ inchangées.

Cependant, la nopinone **7** traitée pendant 40 jours par l'acide *para*-nitroperbenzoïque dans le chloroforme à température ambiante donne une lactone unique **8** qui a le squelette de l'oxa-2 bicyclo-[4.1.1] octane (Rdt 47 %).

4 **5** **6** **7** **8**

Finalement, c'est par l'intermédiaire de **9**, composé d'addition du dichlorocarbène sur l'α-pinène que nous avons pu accéder à un dérivé bicyclo-[4.1.1] octanique.

En effet, le dichlorocarbène préparé *in-situ* par action du méthylate de sodium sur le trichloracétate d'éthyle, dans le pentane à — 10°, s'additionne sur la double liaison de l'α-pinène pour donner **9**, qui cristallise en longues aiguilles blanches avec un rendement de 88 % (F 61°,5; $É_{0,4}$ 87-88°) [(7), (8), (9)].

$ICCl_2$ Cl Cl **9** O NH O N Me Cl **10** CH_2 Cl **11** **11** + Cl **12**

Par thermolyse (T > 120°) **9** perd spontanément une molécule d'acide chlorhydrique et donne le produit d'ouvertue **11** (Rdt ≃ 40 %). Par traitement avec quatre équivalents de morpholine à reflux pendant 4 h, **9** est transformé complètement en un mélange de 63 % de **10** et de 37 % de **11** (C. P. V.) comme cela a été récemment indiqué dans la littérature [(10), (11)].

Cependant, nous avons obtenu les meilleurs résultats avec la N-méthylmorpholine : en présence de cette amine tertiaire, **9** conduit à **11** accompagné de 5 % de **12**, en 20 mn à 120° avec un rendement de 78 %.

Toutes les tentatives d'hydrolyse directe de l'halogénure vinylique **11** ayant donné des résultats négatifs, nous avons traité ce composé par le sodium dans l'ammoniac liquide (12). Nous obtenons alors avec un rende-

ment de 92 % un produit brut constitué essentiellement de l'oléfine **13** homologue à l'α-pinène, accompagnée de produits de réarrangement dont l'étude est en cours.

L'hydroboration-oxydation de **13**, suivie de l'oxydation chromique de l'alcool intermédiaire (non isolé) a mené dans de bonnes conditions, à la cyclanone **14**, homologue de la pinocamphone **6**.

CH_2 Cl — Na/NH_3 → ; 1) B_2H_6 2) H_2O_2 3) $Na_2Cr_2O_7/H^+$ → O

11 **13** **14**

Les composés résultants de la suite de réactions décrites ci-dessus, sur l'apopinène, les *cis* et *trans* δ-pinènes et l'orthodène sont actuellement à l'étude.

Caractéristiques des composés nouveaux **2** *a*, **2** *b*, **8**, **10**, **13** et **14**. — Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 257 », et les spectres de RMN avec un spectromètre « Varian A 60 », le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne et les déplacements chimique étant exprimés en parties par million.

Bis-homopinate de méthyle **2** *a* :

Infrarouge : 1 725 cm^{-1}.

RMN : (CCl_4), 2 CH_3, 0,9 et 1,05; 2 CH_3, 3,57.

Acide bis-homopinique **2** *b* :

Infrarouge : 1 720 cm^{-1}.

RMN : ($CDCl_3$), 2 CH_3, 0,91 et 1,07; 2 H acides, 6,7.

Diméthyl-7.7 *oxa*-2 *bicyclo*-[4.1.1] *octanone*-3 **8** :

Infrarouge : 1 730 cm^{-1}.

RMN : (CCl_4), 2 CH_3, 0,82 et 1,27; 1 CH_2, triplet, 2,77; 1 H, triplet (J = 5 c/s), 4,21.

Chloro-3 *morpholino*-2 *triméthyl*-2.7.7 *bicyclo*-[4.1.1] *octène*-3 **10** :

Infrarouge : 1 638, 1 120, 820 et 780 cm^{-1}.

RMN : 3 CH_3, 0,86, 1,20 et 1,25; 2 H, multiplet centré à 2,57; 2 H, multiplet centré à 3,55; 1 H, triplet, 5,58.

Triméthyl-2.7.7 *bicyclo*-[4.1.1] *octène*-2 **13** :

Infrarouge : 1 653 et 810 cm^{-1}.

RMN : 2 CH_3, 0,83 et 1,30; 1 CH_3, 1,62; 1 H (large), 5,41.

Triméthyl-2.7.7 *bicyclo*-[4.1.1] *octanone*-3 **14** :

Infrarouge : 1 702 cm^{-1}.

RMN : 1 CH_3, doublet (J = 3,5 c/s), 0,75; 1 CH_3, doublet (J = 7 c/s), 1,06; 1 CH_3 1,29.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) M. GRANDPERRIN, *Ann. Chim.*, 6, 1936, p. 5.

(2) A. L. LIBERMAN et T. V. VASINA, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. Khim.*, 3, 1968, p. 632.

(3) J. S. STINSON et R. V. LAWRENCE, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1047.

(4) J. J. BLOOMFIELD, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 587.

(5) G. A. RUSSELL, P. R. WHITTLE et R. G. KESKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1467.

(6) P. HART et R. A. SANDMANN, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 305.

(7) M. K. SAXENA et M. M. BOKADIA, *J. Indian Chem. Soc.*, 45, (9), 1968, p. 769.

(8) Au moment de rédiger cette Note, nous prenons connaissance de deux publications récentes sur ce sujet par A. N. VERESHCHAGIN, S. G. VUL'FSON, N. I. GUBKINA et B. A. ARBUZOV, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R. Ser. Khim.*, 11, 1970, p. 2467 et par J. HATEM et B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2069.

(9) C. W. JEFFORD, *Chimia*, 24, (10), 1970, p. 357, et réf. citées.

(10) S. R. SANDLER, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2023.

(11) A. LAPLANCHE et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1462.

(12) M. C. HOFF, K. W. GREENLEE et C. E. BOORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3329.

Laboratoire de Synthèse organique,
Centre Universitaire du Mans,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la conductibilité thermique du sulfure de cadmium monocristallin à partir de sa cathodoluminescence.* Note (*) de MM. **Jacques Boissan** et **François Gans**, présentée par M. Jean Lecomte.

La conductibilité thermique du sulfure de cadmium est obtenue à partir de la détermination de sa température; celle-ci est déduite du déplacement dans le spectre de la lumière émise par le cristal sous l'action d'un bombardement d'électrons. On en conclut que, dans les conditions de l'expérience, le mécanisme d'évacuation de la chaleur s'effectue conformément à un processus classique.

L'émission de cathodoluminescence d'un échantillon de monocristal de sulfure de cadmium pur, subit, quand le courant de bombardement électronique croît, un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, déplacement que l'on attribue à un échauffement local (1).

On sait, en effet, que certaines bandes observées en émission ou en absorption dans le sulfure de cadmium se déplacent lorsque la température du cristal varie. La largeur de la bande interdite diminue quand cette dernière augmente; la limite d'absorption se déplace donc dans le spectre vers les grandes longueurs d'onde. Cette variation suit une loi sensiblement linéaire en fonction de la température pour un domaine compris entre 77 et 300 K (2). La valeur la plus communément choisie pour le coefficient de température est voisine de -5.10^{-4} eV/degré [(3), (4), (5)]; ce qui correspond pour les longueurs d'onde à un déplacement de 1 Å/degré.

L'ensemble de notre dispositif de mesure a été décrit par ailleurs (6). Il se compose essentiellement d'un canon à électrons bombardant un cristal de sulfure de cadmium porté par un cryostat. Il en résulte que la température atteinte au point d'impact sur le cristal dépend d'un équilibre entre l'échauffement dû au bombardement et la déperdition d'énergie sous forme de chaleur vers le cryostat. L'étude de cet équilibre thermique doit nous renseigner sur le mode d'évacuation de la chaleur. On sait en effet que, dans certaines conditions, on a pu observer, à côté ou même à la place du

mode d'évacuation par les processus de diffusion classique entre un point chaud et un point froid, un autre mode dans lequel la chaleur se propage sous forme d'onde de phonons entre une source et un puits.

Ce dispositif nous a permis d'atteindre une précision de 0,8 Å pour les longueurs d'onde des sommets les plus intenses et de 5 Å environ dans les cas les plus défavorables. Si l'on admet que le déplacement de certaines bandes est dû à un échauffement du volume actif du cristal, le phénomène est à lui-même son propre thermomètre. On peut déterminer la température réelle de l'échantillon au point d'impact en utilisant la formule donnant la largeur de bande, $E_g = E_{g0} + \beta T$, valable dans le domaine de température étudié.

A 77 K, le spectre d'émission obtenu comprend un groupe de bandes situé à 4 855, 4 870 et 4 880 Å pour des courants électroniques très faibles (inférieurs à 3 μA, correspondant à des densités de 7,5 mA/cm^2), les deux premières polarisées parallèlement à l'axe sénaire du cristal, la dernière polarisée perpendiculairement à cet axe ([6]). La transition se manifestant par un rayonnement à 4 880 Å à 77 K est attribuée à une recombinaison radiative excitonique située, dans le diagramme de l'énergie, à une distance faible du bas de la bande de conduction [([7]), ([8])]. La longueur d'onde de ce rayonnement varie avec la température et permet d'évaluer celle-ci au point d'impact ([9]). Le déplacement observé pour un courant de 20 μA est de 27 Å; on en conclut que le cristal s'échauffe jusqu'à 100 K environ.

La comparaison de cette valeur avec d'autres résultats est difficile. En effet, si l'on s'accorde volontiers à constater une élévation de température au point d'impact, assez peu de valeurs numériques sont données dans la littérature. Néanmoins, pour des conditions expérimentales voisines des nôtres mais avec des densités de puissance de l'ordre de 1 kW/cm^2 (au lieu de 0,75 kW/cm^2), des chercheurs trouvent une température de 90 K pour le volume actif d'un échantillon de sulfure de cadmium refroidi également à l'azote liquide; ils constatent simultanément un déplacement du rayonnement vers les basses énergies [([5]), ([10])]. Pour des densités de courant très élevées, voisines de 15 A/cm^2 (densité de puissance instantanée 200 kW/cm^2), mais en régime pulsé, une température de surface de 100 K est relevée ainsi qu'un glissement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde ([11]).

Par ailleurs, des expériences conduites sur le tellurure de cadmium permettent de trouver une élévation de température de 50 à 70° pour des échantillons normalement refroidis à 77 K, mais soumis à des bombardements de très fortes densités de puissance (150 kW/cm^2) en régime pulsé. La conductibilité thermique de ce matériau n'étant que de 0,3 W/cm/degré, soit environ la moitié de celle du sulfure de cadmium, on obtient une élévation de température double de celle que nous avons

observée sur des échantillons de même épaisseur, ce qui semble en bon accord physique avec l'hypothèse d'un écoulement classique de la chaleur ([12]).

Connaissant l'épaisseur du cristal ainsi que les dimensions de la tache d'impact mesurées sur l'échantillon à l'aide d'une lunette micrométrique, il est possible de calculer la conductibilité thermique de la substance, la face arrière du cristal étant maintenue à 77 K en contact thermique avec le cryostat.

Pour effectuer le calcul, nous utilisons une formule classique d'écoulement de la chaleur (Fourier) ([13]), où l'on suppose les isothermes planes et parallèles aux faces externes du cristal, elles-mêmes parallèles. Pour une différence de température de 25°, la densité de puissance fournie est de 0,75 kW/cm² ($i = 20\ \mu A$; $V = 15$ kV; épaisseur de l'échantillon : 0,04 mm; surface d'impact égale à 0,04 mm²). En supposant que 50 % de l'énergie reçue est évacuée sous une forme autre que la chaleur nous trouvons pour le coefficient de conductibilité thermique dans une direction perpendiculaire à l'axe sénaire du cristal $\varkappa = 0,6$ W/cm/degré. En choisissant un autre modèle d'écoulement thermique, conique mais adapté à la géométrie du cristal, nous obtenons une valeur numérique voisine de la précédente $\varkappa = 0,25$ W/cm/degré ([14]).

Les résultats publiés par ailleurs et obtenus avec d'autres méthodes, donnent 0,156 et 0,20 W/cm/degré à la température ambiante [([15]), ([16])], tandis qu'à 77 K la valeur de $\varkappa$, pour une direction parallèle à l'axe sénaire, est comprise entre 0,6 W/cm/degré, valeur expérimentale, et 1 W/cm/degré, valeur théorique. Nous pouvons comparer ces résultats aux nôtres car l'anisotropie de la conductibilité thermique du sulfure de cadmium qui s'affirme à très basse température disparaît à 80 K. C'est ainsi que l'on trouve à 77 K, pour les deux directions parallèle et perpendiculaire à l'axe sénaire du cristal, la valeur de 0,7 W/cm/degré avec des échantillons non irradiés ([17]). L'irradiation par des électrons suivie d'un recuit abaisse notablement la conductibilité et accroît l'anisotropie. Cette dernière n'est, pour des auteurs, due qu'à des défauts natifs dans le cristal, la conductibilité intrinsèque étant alors supposée isotrope ([18]). Quoiqu'il en soit, notre bombardement étant assez peu énergétique, la pénétration des électrons assez faible (6 μ), la majeure partie du matériau n'est pas perturbée, ce qui justifie la comparaison de nos résultats avec les précédents ([17]). La précision dépend surtout de la détermination de la surface d'impact, détermination délicate par suite de la diffusion optique sur le cristal.

La bonne concordance des résultats en ce qui concerne le bombardement continu du cristal à 77 K, permet de penser que l'évacuation de la chaleur s'effectue de façon conforme à ce que prévoit le processus classique. Cette conclusion est intéressante, car des auteurs n'ont pas trouvé d'élévation de température en bombardement impulsionnel à 4 K, l'énergie s'évacuant

alors, d'après eux, par un processus analogue au deuxième son. Il semble nécessaire de poursuivre l'étude et de voir, au cas où l'hypothèse de l'évacuation de la chaleur à très basse température serait vérifiée, s'il est possible d'établir à quelle température s'opère le changement de mécanisme.

(*) Séance du 2 août 1971.
(1) GERASIMENKO, MURAV'EVA et SMIRNOV, *Soviet Physics Semiconductors*, 2, n° 7, 1969.
(2) GOEDE et GUTSCHE, *Phys. Stat. Sol.*, 17, 1966, p. 911.
(3) DUTTON, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 785.
(4) REYNOLDS, *Phys. Rev.*, 118, n° 2, 1960.
(5) DIROCHKA, KURBATOV et MASHCHENKO, *Soviet Physics Semiconductors*, 2, n° 11, 1969.
(6) BOISSAN et GANS, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 1001.
(7) BALKANSKI et DES CLOISEAUX, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 825.
(8) BOMBRÉ, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1965.
(9) THOMAS et HOPFIELD, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 573. et 128, 1962, p. 2153.
(10) KURBATOV, MASHCHENKO et MOCHAKLIN, *Optic and spectroscopy*, 22, n° 3, 1967.
(11) EGOROV, *Physica Status Solidi*, R. D. A., 20, 1967, p. 705.
(12) VAVILOV et NOLLE, *Fiz. Tverd. Tela.*, 8, 1969, p. 532.
(13) KITTEL, *Introduction à la physique du solide*, Dunod, Paris, 1958, p. 132.
(14) Résumé dans J. LECOMTE, *Mémoires de la Société royale des Sciences de Liège*, XX, 1970.
(15) *Handbook of military infrared Technology*, 1965.
(16) HOLLAND, *Phys. Rev.*, 134, n° 2 A, 1964.
(17) VOOK, *Appl. Phys. Lett.*, 13, n° 1, 1968.
(18) MOORE et KLEIN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 13, 1968, p. 432.

Laboratoire d'Infrarouge technique et appliqué
LIRTA,
1, *chemin du Couvent,*
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photolyse de* CBr_4. *Réaction des radicaux* CBr_3 *avec* CCl_4. Note (*) de Mmes **Simone Hautecloque** et **T. Minh N. Nguyen**, transmise par M. Georges Champetier.

La photolyse en phase gazeuse de CBr_4 a été utilisée comme source de radicaux CBr_3 dans l'étude de la réaction d'enlèvement d'un atome de chlore à CCl_4 par ces radicaux. Les expériences ont été effectuées entre 140 et 275°C; une énergie d'activation de 17,4 ± 1,1 kcal.mole^{-1} est obtenue pour cette réaction.

Dans le but d'étudier la réactivité des radicaux CBr_3, le tétrabromure de carbone a été choisi comme source de ces radicaux. Les études préliminaires ont porté sur la décomposition, photochimique ou thermique, de CBr_4 en phase gazeuse.

La technique expérimentale est la même que dans les précédents travaux [(1), (2)], concernant les radicaux CH_2Br. L'examen du spectre d'absorption ultraviolette de CBr_4 et du spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure utilisée a conduit à filtrer le rayonnement incident, de façon à éliminer des longueurs d'onde inférieures à 2 800 Å.

Les produits résultant de la décomposition photochimique entre 140 et 275°C, ayant été identifiés, sont C_2Br_6, Br_2 et C_2Br_4. Ces deux derniers n'apparaissent qu'au-delà de 250°C. Le mécanisme suivant est proposé : l'acte photochimique primaire,

(1) $$CBr_4 + h\nu \rightarrow CBr_3 + Br$$

est essentiellement suivi par les réactions

(2) $$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M,$$

(3) $$Br_2 \xrightarrow[\text{thermiquement}]{h\nu} 2\,Br,$$

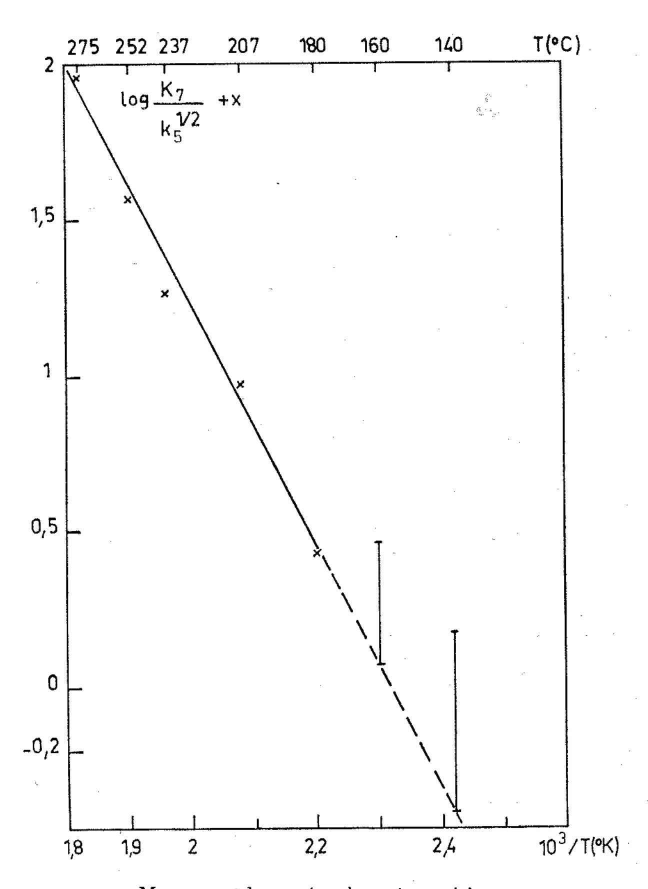
(4) $$Br + CBr_4 \longrightarrow Br_2 + CBr_3,$$

(5) $$CBr_3 + CBr_3 \longrightarrow C_2Br_6,$$

(6) $$CBr_3 + CBr_3 \longrightarrow C_2Br_4 + Br_2.$$

Différents essais ont montré que la décomposition thermique de C_2Br_6 ne peut être qu'en partie responsable de la présence de C_2Br_4 et Br_2; la réaction (6) de réarrangement des radicaux CBr_3, notable seulement au-delà de 250°C, formerait ces molécules. Dans le but d'estimer l'importance relative des réactions thermiques par rapport aux réactions photochimiques, des expériences de décomposition thermique de CBr_4 ont été effectuées avec le même dispositif, pour des températures et concentrations

identiques. Nous n'avons pas observé la présence de C_2Br_6 parmi les produits formés : seuls Br_2 et C_2Br_4 étaient présents. La réaction (6) serait la seule réaction responsable de la disparition des radicaux CBr_3, étant données les conditions expérimentales pour lesquelles la décomposition thermique



Moyennes de quatre à sept expériences.

ne semble pas être homogène. Par conséquent, la croissance rapide de la vitesse de formation de C_2Br_6 avec la température au-delà de 200°C observée dans la photolyse ne serait pas due à des décompositions thermiques. Cette variation peut être attribuée à la réaction (4), dont l'importance dépend en particulier de la réaction (3). La mesure de la vitesse de formation de C_2Br_6 permet de connaître la concentration des radicaux CBr_3 au cours de la photolyse. Ainsi la réaction d'enlèvement d'atome de chlore à CCl_4 par ces radicaux a pu être étudiée.

En présence de CCl_4, les principaux produits obtenus sont Br_2, C_2Br_6, CCl_2Br_2, CBr_3Cl et CCl_3Br. Aux réactions de la photolyse de CBr_4 s'ajoutent :

(7) $$CBr_3 + CCl_4 \rightarrow CBr_3Cl + CCl_3,$$

(8) $$CCl_3 + Br \rightarrow CCl_3Br.$$

En considérant (7) et (5) comme responsables de la formation de CBr_3Cl et de C_2Br_6, les constantes de vitesse de ces réactions doivent vérifier la relation

$$\frac{k_7}{k_5^{\frac{1}{2}}} = \frac{V_{CBr_3Cl}}{(V_{C_2Br_6})^{\frac{1}{2}}[CCl_4]}.$$

A la partie linéaire de la courbe représentant $\log k_7/k_5^{1/2}$ en fonction de $1/T$ (*fig.*) correspond une énergie d'activation

$$E_{a(7)} - \frac{1}{2}E_{a(5)} = 17,4 \pm 1,1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

pour les températures supérieures à 180°C. Pour les plus basses températures (140, 160°C), la vitesse de formation de CBr_3Cl est sensiblement plus élevée et les résultats sont beaucoup moins reproductibles, comme indiqué sur la figure par les traits verticaux représentant la dispersion des points obtenus. Quelques expériences en présence d'hélium n'ont pas montré de différence notable dans la vitesse de formation de CBr_3Cl; nous pouvons donc éliminer l'hypothèse de la formation de radicaux excités. CBr_3Cl pourrait également être formé à partir des réactions faisant intervenir les atomes de brome ainsi que la paroi, ce qui expliquerait la dispersion obtenue pour les plus basses températures.

Une énergie d'activation de 12,9 kcal.mole^{-1} a été attribuée par Tomkinson et Pritchard ([3]) à la réaction d'enlèvement d'atome de chlore à CCl_4 par les radicaux CH_3 et la réaction analogue des radicaux CH_2Br [([1]), ([2])] nécessite une énergie de 14,3 kcal.mole^{-1}. Étant donnée la décroissance des valeurs des énergies de liaison C—Cl de CH_3Cl, CH_2BrCl et CBr_3Cl, la valeur de 17,4 kcal.mole^{-1} obtenue pour la réaction (7) est de l'ordre de grandeur attendu. Il faut cependant remarquer que l'énergie d'activation de la combinaison de ces différents radicaux n'est pas prise en considération pour l'estimation des énergies d'activation citées.

Le calcul de l'énergie d'activation des réactions d'enlèvement d'atome de chlore à CCl_4 par les radicaux CCl_3, CH_2Br ([2]), CH_3, CF_3, CBr_3 a été effectué à partir de l'expression

$$\frac{E_a}{E_2} = \left(1 - \frac{E_2 - E_1}{E_2}\right)\left\{1 - \left[1 + \left(1 - \frac{E_2 - E_1}{E_2}\right)^{\frac{1}{p-1}}\right]^{1-p}\right\}$$

proposée par Johnston [4], reliant l'énergie d'activation à la chaleur de réaction et faisant intervenir le paramètre p; E_2 et E_1 sont les énergies de dissociation des liaisons formée et coupée. Une valeur de 1,41 obtenue pour ce paramètre à partir des caractéristiques de la réaction :

$$CH_3 + CCl_4 \rightarrow CH_3Cl + CCl_3$$

est adoptée. Les résultats sont groupés dans le tableau.

TABLEAU

Réactions	E_1	E_2	— ΔH	E_a observée	E_a calculée
$CF_3 + CCl_4$ [5].	68	83 [7]	15	10,4	$12{,}1_5$
$CH_3 + CCl_4$ [3].	68	80 [7]	12	12,9	12,9
$CH_2Br + CCl_4$ [2].	68	76 (*)	8	14,3	$14{,}1_2$
$CCl_3 + CCl_3Br$ [6].	68	68 [7]	0	18,6	16,8
$CBr_3 + CCl_4$.	68	65 (*)	—3	17,4	18

(*) Par estimation.

Toutes les valeurs données sont $kcal.mole^{-1}$.

Nous observons un bon accord entre les valeurs d'énergie d'activation expérimentales et calculées.

M. C. Cerf (Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille), a bien voulu mettre à notre disposition du chlorotribromométhane qu'il avait préparé pour ses propres travaux.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

[1] S. Hautecloque et M. Pham, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1575.
[2] T. M. N. Pham, *Thèse de doctorat 3e cycle*, Université de Paris, 1969.
[3] D. M. Tomkinson et H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 1579.
[4] H. S. Johnston, *Gas phase reaction rate theory*, Ronald Press Co., 1966.
[5] N. G. Alcock et E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 134.
[6] S. Hautecloque, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1526.
[7] T. L. Cottrell, *The strengths of chemical bonds*, Butterworths Scientific Publications, 1958.

C. N. R. S.,
Équipe de Recherche
de Physicochimie isotopique,
Laboratoire de
Chimie physique,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure absolue de la diffusivité des atomes d'hydrogène dans l'hydrogène moléculaire, le dioxyde de carbone, l'azote, l'argon et l'hélium.* Note (*) de MM. **Jacques Villermaux** et **Daniel Chéry**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de la décroissance de la concentration relative en atomes dans un courant gazeux faiblement dissocié par photosensibilisation entre 10 et 760 Torr donne accès à la diffusivité moléculaire $D_{H,X}$ des atomes d'hydrogène dans différents gaz X = H_2, CO_2, N_2, Ar, He. A l'exception de CO_2, les résultats sont compatibles avec un potentiel d'interaction de Lennard-Jones 12-6 de paramètres $\sigma_H = 1,62$ Å et $\varepsilon_H/k = 327$°K.

Si la mesure et la corrélation des propriétés de transport dans les mélanges gazeux formés de constituants stables ont fait l'objet de nombreux travaux [1], les études concernant les espèces instables, en particulier les atomes libres, sont beaucoup plus rares en raison des difficultés expérimentales liées à la réactivité de ces particules. La plupart des déterminations de diffusivités binaires d'atomes libres ont été faites dans un courant gazeux à basse pression, lorsque la diffusion axiale est un processus dominant. La présente Note rapporte les résultats de mesures de la diffusivité moléculaire d'atomes d'hydrogène présents à l'état de traces, soit dans l'hydrogène pur, soit dans des mélanges binaires d'hydrogène et d'un gaz qui peut être considéré comme inerte dans les conditions de l'expérience. La méthode repose sur la mesure de la décroissance de la concentration relative des atomes en aval de la zone d'activation dans un courant gazeux circulant en régime permanent dans un réacteur cylindrique. L'hydrogène est très faiblement dissocié par photosensibilisation au mercure (irradiation dans la raie 2 537 Å). La concentration relative des atomes est relevée en fonction de l'abscisse au moyen d'une sonde semi-conductrice à l'oxyde de titane [[2], [3]]. Dans ces conditions, l'activité décroît selon un processus du premier ordre. Entre 10 et 760 Torr, la décroissance est gouvernée par deux résistances de transfert en série : une résistance de transfert radiale en direction de la paroi caractérisée par un temps de relaxation $\tau_c = R^2\, p/\mathrm{Sh}\, D_0\, p_0$ et une résistance de transfert pariétale due à la recombinaison hétérogène à la paroi caractérisée par un temps de relaxation $\tau_0 = 2\, R/\gamma\, \bar{c}$. R est le rayon du tube, p la pression du gaz, Sh un critère de Sherwood caractéristique du profil d'écoulement (Sh = 3,66 en régime laminaire établi), D_0 la diffusivité sous la pression p_0, γ le rendement de recombinaison par choc et $\bar{c}$ la vitesse moyenne d'agitation thermique. Le détail de cette théorie a été donné ailleurs [[4], [5]]. La mesure donne accès à τ_c, donc à la diffu-

sivité D_0. Dans le cas d'un mélange binaire de H_2 et d'un gaz X de fraction molaire x, la diffusivité des atomes H présents à l'état de traces est telle que

$$\frac{1}{D_0} = \frac{x}{D_{H,X}} + \frac{1-x}{D_{H,H_2}}. \tag{1}$$

Nous avons procédé à une série de mesures dans l'hydrogène pur et dans des mélanges H_2-X où X est un gaz inerte vis-à-vis de la photosensibilisation et vis-à-vis des atomes H dans les conditions de l'expérience. Nous avons étudié successivement X = CO_2, N_2, Ar et He. Les résultats à 285°K sous $p_0 = 1$ atm sont les suivants :

X	$D_{H\text{-}X}$ (cm²/s)
H_2	2,135 ± 0,105
CO_2	0,66 ± 0,015
N_2	1,085 ± 0,035
Ar	1,21 ± 0,08
He	2,68 ± 0,34

Les incertitudes correspondent à un niveau de confiance de 95 % et à la base $D_{H,H_2} = 2,1$ cm²/s lorsque X ≠ H_2. On peut tenter de corréler ces résultats par l'expression classique de Chapman-Enskog :

$$D_{H,X} = \frac{2,628.10^{-3}\, T^{\frac{3}{2}}}{\sigma_{HX}^2\, \Omega_{HX}^{(1,1)*}} \left(\frac{M_H + M_X}{2\, M_H\, M_X}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2}$$

En faisant l'hypothèse d'un potentiel de Lennard-Jones 12-6, l'intégrale de collision est représentée à mieux que 0,6 % près dans l'intervalle $1 < k\,T/\varepsilon < 5$ par l'expression semi-empirique :

$$\Omega^{(1,1)*} = 0,6969 + 0,7439\,\frac{\varepsilon}{kT}. \tag{3}$$

En utilisant les règles de combinaison habituelles $\sigma_{HX} = 1/2\,(\sigma_H + \sigma_X)$ et $\varepsilon_{HX} = (\varepsilon_H . \varepsilon_X)^{1/2}$, on obtient finalement

$$D_{H,X} = \frac{0,015012\, T^{\frac{3}{2}} \left[\frac{M_H + M_X}{2\, M_H\, M_X}\right]^{\frac{1}{2}}}{(\sigma_H + \sigma_X)^2 \left[0,6969 + 0,7439\,\frac{(\varepsilon_H\, \varepsilon_X)^{\frac{1}{2}}}{k\,T}\right]}. \tag{4}$$

ε_X et σ_X ont été tabulés notamment par Hirschfelder et coll. [6] :

X	σ_X (Å)	$\frac{\varepsilon_X}{k}$ (°K)
H_2	2,915	38
CO_2	3,996	190
N_2	3,681	91,5
Ar	3,418	124
He	2,576	10,2

A l'aide de ces données, nous avons recherché par optimisation les meilleures valeurs des paramètres $\sigma_{\rm H}$ et $\varepsilon_{\rm H}/k$ telles que la formule (4) rende compte des résultats expérimentaux. A condition d'écarter le CO_2, on trouve

$$\sigma_{\rm H} = 1{,}62\ \text{Å}, \qquad \frac{\varepsilon_{\rm H}}{k} = 327^{\circ}\text{K}.$$

Les valeurs de $D_{\rm HX}$ ainsi recalculées sont comprises dans les intervalles de confiance expérimentaux, sauf pour CO_2 qui présente une diffusivité plus faible (0,66) que la valeur calculée (0,85). L'hypothèse de collisions élastiques dans un potentiel central sphérique de Lennard-Jones n'est donc pas vérifiée pour ce gaz. Un calcul plus simple dans l'hypothèse des sphères rigides confirme cette observation. Le diamètre de collision des sphères rigides équivalentes $\sigma'_{\rm H} = \sigma_{\rm H}\,[\Omega_{\rm H}^{(1,1)*}]^{1/2}$ est ainsi trouvé approximativement constant pour tous les gaz et de l'ordre de 2 Å sauf pour CO_2 où il est voisin de 3 Å. Les résultats pour l'hydrogène, l'argon et l'hélium sont en bon accord avec ceux qu'ont obtenus Khouw et coll. [7] par des mesures à basse pression. Le présent travail sera exposé d'une manière plus complète dans un mémoire ultérieur [8].

(*) Séance du 9 août 1971.

(1) E. A. Mason et T. R. Marrero, *The diffusion of atoms and molecules*, dans *Advances in atomic and molecular physics*, 6, Academic Press, 1970.

(2) I. A. Myasnikov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 120, 1958, p. 1298.

(3) I. A. Myasnikov, E. V. Bol'shun et E. E. Gutman, *Kinetika i Kataliz*, 4, 1963, p. 867.

(4) J. Villermaux, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1440 et 1488.

(5) J. Villermaux, *Intern. J. Heat Mass Transfer* (sous presse).

(6) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis et R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1954.

(7) B. Khouw, J. E. Morgan et H. I. Schiff, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 66.

(8) D. Chéry et J. Villermaux, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

Département de Génie chimique,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La fonction d'encombrement du milieu réactionnel en cinétique homogène et l'ordre vrai.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

A partir de considérations très simples, consistant à poser que la vitesse de réaction est égale au produit de la vitesse spécifique fictive par le volume efficace du milieu réactionnel, on fait disparaître la notion d'ordre en « fonction du temps » et l'on montre que l'ordre en « fonction des données initiales » est simplement l'ordre par rapport à la concentration.

Considérons une réaction isolée dans un milieu homogène, par exemple la décomposition thermique d'une vapeur. Le système fermé a un volume constant V. Si l'on désigne par $\mathcal{V}$ la vitesse spécifique (par unité de volume), la vitesse v de la réaction s'écrit normalement

(1) $$v = \mathcal{V}\, V$$

Toutefois, dans ce système fermé, le milieu réactif initial ne demeure pas pur, en raison de l'accumulation des produits de réaction et nous appellerons « vitesse spécifique fictive $\mathcal{V}_f$, celle qu'aurait la réaction si le milieu réactif restait constamment pur. La vitesse fictive serait

(2) $$v_f = \mathcal{V}_f\, V.$$

On voit que pour revenir à la vitesse réelle v en conservant cette vitesse spécifique fictive $\mathcal{V}_f$, il convient de poser

(3) $$v = \mathcal{V}_f\, V_e.$$

Ce qui revient à définir un « volume efficace » V_e comme le volume qu'occuperait le lot des molécules de réactif qui ne sont pas rendues inefficaces par les produits de réaction, après avoir été ramenées à la concentration uniforme C que possède réellement la totalité des molécules du réactif, efficaces ou non, dans le milieu.

Admettons qu'à une température et pour une concentration initiale du réactif données, le volume efficace soit une fonction du taux de conversion α de la forme

(4) $$V_e = V\,(1 - \alpha)^r \qquad (r > 0).$$

De telle sorte que pour $\alpha = 0$ (milieu réactif pur), $V_e = V$ et que lorsque $\alpha \to 1$, $V_e \to 0$.

En rapprochant les relations (2), (3) et (4), on obtient

(5) $$v = v_f\,(1 - \alpha)^r.$$

Ou, compte tenu de ce que, ν_l et n_l^0 désignant respectivement le coefficients stœchiométrique et le nombre de moles initiales du réactif limitatif

$$v = -\frac{n_l^0}{\nu_l}\frac{d\alpha}{dt},$$

l'expression (5) prend la forme de la relation différentielle :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^r} = d\alpha_f. \tag{6}$$

Comme le système est supposé fermé, la variation du taux de conversion fictif $d\alpha_f$ est fonction de α et la résolution demande que cette fonction soit explicitée. Mais l'on reconnaît dans cette relation celle que l'on fait intervenir, d'une manière classique, avec $r = 1$, dans les théories des réactions de systèmes hétérogènes solide-gaz ouverts, établies à partir de modèles variés, Avrami, Erofeev, Prout et Tompkins, Mampel, etc. [(1) à (4)] pour tenir compte de l'ingestion des sites de germination potentielle et du recouvrement latéral des germes. Prenons comme exemple le cas simple où le terrain réactionnel serait constitué, dans le cas idéal où l'ingestion des sites et le recouvrement des germes n'interviendrait pas, par un interface d'aire $A = g(\alpha)$ variable avec le taux de conversion suivant la loi que donnerait tout modèle mettant en œuvre des processus d'autocatalyse :

$$g(\alpha) \propto \alpha. \tag{7}$$

En réalité, l'aire obtenue au temps t correspond à

$$A_e = g(\alpha)(1-\alpha) \qquad (r = 1) \tag{8}$$

et la vitesse de la réaction est

$$v = -\frac{n_l^0}{\nu_l}\frac{d\alpha}{dt} = k_{T,P}\,\alpha(1-\alpha). \tag{9}$$

Sa vitesse fictive serait

$$v_f = -\frac{n_l^0}{\nu_l}\frac{d\alpha_f}{dt} = k_{T,P}\,\alpha. \tag{10}$$

En comparant (9) et (10), on trouve

$$\frac{d\alpha}{1-\alpha} = d\alpha_f \tag{11}$$

qui est bien de la forme (6) avec $r = 1$.

La résolution de l'équation différentielle (9) donne la loi de Prout et Tompkins.

La correspondance entre les lois de vitesse en cinétique homogène et en cinétique hétérogène que nous avions établie dans une Note précédente [5] se trouve donc formulée simplement en énonçant :

La vitesse d'une réaction est égale au produit de la vitesse spécifique fictive par l'étendue efficace du domaine uniforme d'extension où cette réaction est localisée.

Cette règle ne s'applique pas, dans les systèmes hétérogènes, si des étapes élémentaires conjointement déterminantes sont réparties sur plusieurs interfaces de forme et d'étendue différentes [6]. Nous analyserons ces cas dans une publication plus détaillée.

Revenons à l'exemple de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde (indice l) que nous avions pris dans une publication antérieure [5]. Le nombre total de moles de réactif dans le volume constant V au taux de conversion α est

$$n_l = C_l^0 (1 - \alpha) V. \tag{12}$$

Le nombre de moles du réactif qui, au taux de conversion α ne sont pas rendues inactives est donc :

$$n_{l_{(e)}} = C_l^0 (1 - \alpha) V (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} \tag{13}$$

car, dans la fonction d'encombrement $E(\alpha) = (1 - \alpha)^r$ l'exposant tiré de l'expérience est $r = 1/2$. On peut donc estimer que le nombre de moles de réactif rendues inefficaces par les produits de réaction est

$$n_l - n_{l_{(e)}} = C_l^0 (1 - \alpha) V \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right]. \tag{14}$$

Dans le tableau, on donne le pourcentage de moles rendues inefficaces par rapport au nombre total de moles de réactif (2e colonne) et au nombre de moles de produits de réaction (3e colonne). On a noté dans la quatrième colonne le rapport des nombres de moles de produits et de réactif.

TABLEAU

α	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$ (%)	$\frac{1 - \alpha}{2\alpha}\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right]$ (%)	$\frac{2\alpha}{1 - \alpha}$ (%)
0	0	0	0
0,2	11	22	50
0,4	23	17	133
0,6	37	12	300
0,8	56	7	800
1	100	0	∞

Ces résultats paraissent en bon accord avec les expériences [7] qui ont mis en évidence l'influence retardatrice de CO et de CH_4 et d'après

lesquelles cette influence ne deviendrait sensible que pour des additions d'au moins 30 % de CO ou de CH_4.

L'introduction de la fonction d'encombrement conduit à écrire la vitesse à V constant sous la forme (avec $\nu_l = 1$) :

$$v = -\mathrm{V}\frac{d\mathrm{C}}{dt} = n_l^0 \frac{d\alpha}{dt} = k_\mathrm{T}[\mathrm{C}_l^0(1-\alpha)]^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{V}(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}. \qquad (15)$$

Compte tenu de ce que $\mathrm{C}_l/\mathrm{C}_l^0 = 1 - \alpha$, la vitesse spécifique est

$$\mathcal{V} = -\frac{d\mathrm{C}}{dt} = k_\mathrm{T}\,\mathrm{C}_l^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mathrm{C}_l}{\mathrm{C}_l^0}\right)^{\frac{1}{2}},$$

expression qui souligne, de préférence à celle donnée par M. Letort [7] : $-d\mathrm{C}/dt = k_\mathrm{T}\,\mathrm{C}_l^2/\sqrt{\mathrm{C}_l^0}$ qu'il n'existe pas d'ordre 2 en fonction du temps et que l'ordre vrai 3/2 est l'ordre par rapport à la concentration, déterminable comme on le fait en cinétique hétérogène pour toute loi relative aux variables intensives, à taux de conversion constant ou d'après la variation du rapport d'affinité s'il en existe un.

(*) Séance du 2 août 1971.

(1) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 1103.
(2) B. V. Erofeev, *C. R. Acad. U. R. S. S.*, 26, n° 52, 1946, p. 511.
(3) E. G. Prout et F. C. Tompkins, *Trans Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 488.
(4) K. L. Mampel, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, 43 et 235
(5) P. Barret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 328.
(6) P. Barret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1917.
(7) M. Letort, *J. Chim. Phys.*, 1937, p. 34 et 206 et Conférences Soc. Chim. de France et Soc. Chim. Phys., 28 mars 1941, extrait du *Bull. Soc. Chim. de France*, Masson, Paris.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon,
Côte-d'Or.

GÉNIE CHIMIQUE. — *Étude expérimentale du transfert de matière à un cylindre d'axe parallèle à un écoulement liquide.* Note (*) de MM. **François Cœuret** et **François Vergnes**, présentée par M. Maurice Letort.

Le manque de données expérimentales sur les transferts de matière ou de chaleur à un cylindre fixe parallèle à un écoulement nous a conduit à étudier électrochimiquement le transfert de matière avec cette géométrie. Les résultats sont comparés à la théorie de la couche limite; ils sont bien encadrés par une solution analytique correspondant au cas limite de la plaque et une approximation majorante pour le cylindre.

Considérons, comme l'indique la figure 1, un cylindre de rayon R, immergé dans un fluide incompressible de viscosité cinématique ν s'écoulant à la vitesse uniforme u_0 parallèle à l'axe du cylindre. Le fluide considéré est un liquide (NaOH 0,5 N) contenant un mélange équimolaire (environ 0,005 M) de $Fe(CN)_6K_3$ et de $Fe(CN)_6K_4$. Entre les distances $x = x_0$ et $x = x_0 + L$ de l'extrémité 0, le cylindre est constitué de nickel poli électrolytiquement et on peut déterminer par une méthode électrochimique [1] les coefficients moyens $\bar{k}$ de transfert de matière entre le fluide et ce cylindre, à travers la couche limite laminaire qui se développe sur celui-ci. A cet effet, le système expérimental comporte une électrode cylindrique coaxiale à la précédente; il est équipé d'un potentiostat et d'un enregistreur courant-tension. L'ensemble est maintenu à température constante (30°C).

Expressions théoriques. — Désignons par D le coefficient de diffusion de l'ion transféré à l'électrode cylindrique et par $Sc = \nu/D$ le nombre de Schmidt correspondant. Suivant que x_0 est nul ou différent de zéro, les relations théoriques donnant $\bar{k}$ en fonction des paramètres du système sont différentes :

1. *Cas où x_0 est nul.* — Pour les faibles valeurs du paramètre de courbure $\xi = (\nu x / u_0 R^2)^{1/2}$ qui chiffre l'importance de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique devant le rayon du cylindre, le coefficient local k s'exprime de la manière suivante [2].

$$k = 0,332\, D . Sc^{\frac{1}{3}} \left(\frac{u_0}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}} [1 + A_1 \xi + A_2 \xi^2 + \ldots], \quad (1)$$

où les coefficients A_1 et A_2 dépendent de la valeur du nombre de Schmidt Sc. Ces coefficients ont été déterminés numériquement par Eshghy et Hornbeck [2] dans le cas du problème similaire de transfert de chaleur jusqu'à des nombres de Prandtl de 10; nous avons étendu ces résultats jusqu'à des valeurs de Sc atteignant 5 000 [3]. C'est ainsi, par exemple, que pour $Sc = 1\,000$: $A_1 = 0,956$ et $A_2 = -1,448$.

Le coefficient moyen $\bar{k}$ s'obtient par intégration de (1) entre $x = 0$ et $x = L$, soit

$$(2) \qquad \bar{k} = 0{,}332\,D.Sc^{\frac{1}{3}}\left[2\left(\frac{u_0}{\nu L}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{A_1}{R} + \frac{2}{3}\frac{A_2}{R^2}\left(\frac{\nu L}{u_0}\right)^{\frac{1}{2}} + \ldots\right]$$

qui donne bien, dans le cas limite où R tend vers l'infini, l'expression de $\bar{k}$ correspondant à une plaque plane [4].

2. *Cas où x_0 est différent de zéro.* — Dans le cas particulier de la plaque, il a été montré [5] que tout se passe alors comme si pour une abscisse x, l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle était égale à la fraction $[1 - (x_0/x)^{3/4}]^{1/3}$ de l'épaisseur qu'elle aurait si le transfert avait lieu sur

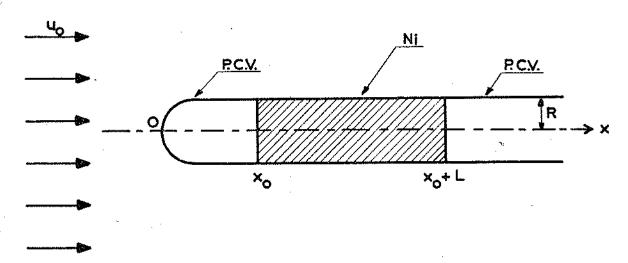


Fig. 1. — Vue schématique des électrodes cylindriques utilisées.

toute la surface. En appliquant ce résultat au présent problème, le coefficient local k sur le cylindre a maintenant pour expression.

$$(3) \qquad k = 0{,}332\,D.Sc^{\frac{1}{3}}\left(\frac{u_0}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1 - \left(\frac{x_0}{x}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{-\frac{1}{3}}[1 + A_1\xi + A_2\xi^2 + \ldots]$$

dont l'intégration entre $x = x_0$ et $x = x_0 + L$ conduirait à $\bar{k}$. Lorsque $\xi = 0$ (cylindre de rayon infini ou plaque), le résultat de cette intégration est le suivant :

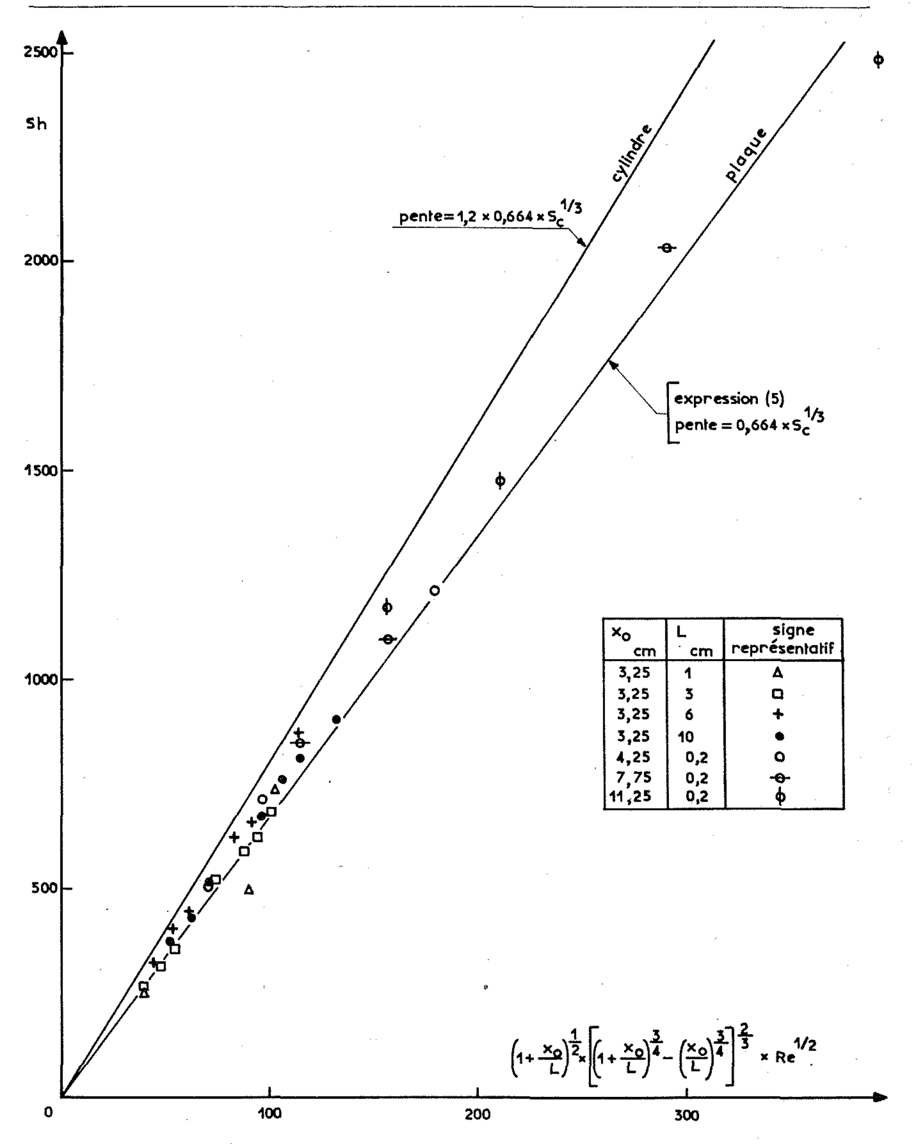
$$(4) \qquad \bar{k} = 0{,}664\,D\,Sc.^{\frac{1}{3}}\left(\frac{u_0}{\nu L}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\left(1 + \frac{x_0}{L}\right)^{\frac{3}{4}} - \left(\frac{x_0}{L}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{\frac{2}{3}}$$

soit, sous forme adimensionnelle :

$$(5) \qquad Sh = 0{,}664\,Sc^{\frac{1}{3}}Re^{\frac{1}{2}}\left[\left(1 + \frac{x_0}{L}\right)^{\frac{3}{4}} - \left(\frac{x_0}{L}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{\frac{2}{3}}\left(1 + \frac{x_0}{L}\right)^{\frac{1}{2}},$$

dans laquelle

$$Sh = \frac{\bar{k}(x_0 + L)}{D} \qquad \text{et} \qquad Re = \frac{u_0(x_0 + L)}{\nu}.$$



x_0 cm	L cm	signe représentatif
3,25	1	△
3,25	3	□
3,25	6	+
3,25	10	●
4,25	0,2	○
7,75	0,2	-⊖-
11,25	0,2	ϕ

Fig. 2. — Comparaison des résultats expérimentaux avec les expressions théoriques.

Étude expérimentale et conclusions. — Le système décrit au début de cette Note a été utilisé dans le cas de la réduction cathodique du ferricyanure de potassium pour un certain nombre de valeurs de x_0 et de L, le nombre de Schmidt ayant été maintenu constant (Sc = 1040) ainsi que le rayon du cylindre (R = 1,5 cm). La concentration des solutions

en Fe $(CN)_6K_4$ a été déterminée par titrage ampérométrique sur électrode tournante par le sulfate de cobalt ([6]) et les viscosités ont été obtenues au moyen d'un viscosimètre capillaire.

Les résultats de ces mesures ont été regroupés sur la figure 2 sous la forme de Sh en fonction du produit

$$\mathrm{Re}^{\frac{1}{2}}\left[\left(1+\frac{x_0}{\mathrm{L}}\right)^{\frac{3}{4}}-\left(\frac{x_0}{\mathrm{L}}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{\frac{2}{3}}\left(1+\frac{x_0}{\mathrm{L}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Sur cette figure on a aussi tracé deux droites théoriques, l'une correspondant à l'expression (5) c'est-à-dire au cas limite de la plaque, l'autre se rapportant au cylindre mais étant une majoration de la solution exacte qui découlerait de l'intégration de (3). Cette dernière droite théorique est obtenue en introduisant dans (3) la valeur maximale prise par ξ dans les expériences; on trouve ainsi que la quantité entre accolades est toujours inférieure à 1,2 et c'est cette valeur que nous avons choisie pour tracer la solution approchée majorante pour le cylindre. L'expression théorique correspondante ne diffère donc de (5) que par le coefficient multiplicatif supplémentaire 1,2 dans le second membre.

On peut voir que les points expérimentaux se trouvent bien compris entre les deux droites théoriques mais une meilleure description théorique devrait pouvoir s'obtenir à l'aide de la solution exacte correspondant au cylindre.

(*) Séance du 9 août 1971.

([1]) C. S. Lin, E. B. Denton, H. S. Gaskill et G. L. Putnam, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1951, p. 2136.

([2]) S. Eshghy et R. W. Hornbeck, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 10, 1967, p. 1757-1766.

([3]) L. Vincent et F. Coeuret, *Int. J. Heat and Mass Tranfer* (sous presse).

([4]) J. E. Myers et C. D. Bennett, *Momentum, heat and mass transfer*, Mc Graw Hill Book Company, 1962, p. 302.

([5]) J. G. Knudsen et D. L. Katz, *Fluid Dynamics and Heat Ttransfer*, Mc Graw Hill Book Company, 1958, p. 481.

([6]) P. Bourret, Communication privée.

Centre de Cinétique physique et chimique
du C. N. R. S.,
route de Vandoeuvre,
54-Villers-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude micrographique des structures de solidification orientée de l'eutectique* Mg-Li. Note (*) de MM. **Marc Prud'homme** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solidification orientée de l'eutectique Mg-Li met en évidence un domaine de croissance couplée. Pour un alliage riche en magnésium et pour des vitesses de 4 à 10 cm/h, des structures lamellaires ayant un espacement important sont obtenues. En outre, des fibres à facettes de la phase riche en magnésium et différents types de défauts sont observés. Les morphologies obtenues sont analysées en fonction du diagramme d'équilibre et des conditions expérimentales de solidification.

Nous avons étudié les structures de solidification orientée de l'eutectique Mg-Li. Ce choix résulte, notamment, du nombre limité de travaux consacrés à la croissance unidirectionnelle des systèmes formés de solutions solides étendues. Pour ce binaire [1], il se forme un eutectique à la température de 588°C (T_E), pour une composition C_E de 23 % at. Li, entre une solution solide hexagonale α, riche en Mg ($C_\alpha = 17$ % at. Li) et une solution solide cubique centrée β, riche en Li ($C_\beta = 24,5$ % at. Li).

Un alliage de composition C_0 (20,6 % at. Li) est préparé par fusion de magnésium de pureté nucléaire et de lithium 99,98 %. Les lingots sont refondus et solidifiés par fusion de zone, sous argon, dans des tubes en acier doux de diamètre 7 mm, et de longueur 400 mm. La zone fondue verticale de 9 mm, réalisée à l'aide d'un résistor de platine disposé entre deux refroidisseurs et relié à une alimentation stabilisée de courant continu, est déplacée vers le haut. Le gradient thermique en avant du front de solidification est de l'ordre de 150°C/cm. La vitesse de déplacement V est réglable entre 1 et 28 cm/h. Les observations métallographiques, concernant la région médiane des barreaux, sont effectuées après polissage chimique dans une solution aqueuse à 10 % HNO_3. La phase α apparaît en clair sur les micrographies.

Le tableau précise la nature des structures obtenues en fonction de la vitesse V.

TABLEAU

Vitesse de solidification V (cm/h)	Structures	et espacement interlamellaire λ (μm)
2,65	Fibres, lamelles, lamelles dégénérées de α	
3,77	Fibres, lamelles, lamelles dégénérées de α	
4,90	Croissance lamellaire couplée	$\lambda = 18-13$; $\lambda_\alpha/\lambda_\beta = 3$
6,13	Croissance lamellaire couplée	15 — 12 –
7,68	Croissance lamellaire couplée	14 — 12 –
8,74	Croissance lamellaire couplée	13 — 10 –
10,20	Croissance lamellaire couplée	12 — 8; $\lambda_\alpha/\lambda_\beta = 2,8$
13,28	Dendrites de α, dégénérescence des lamelles	

N. B. — Les valeurs de λ inscrites sur le tableau sont définies dans un plan normal au plan moyen des lamelles.

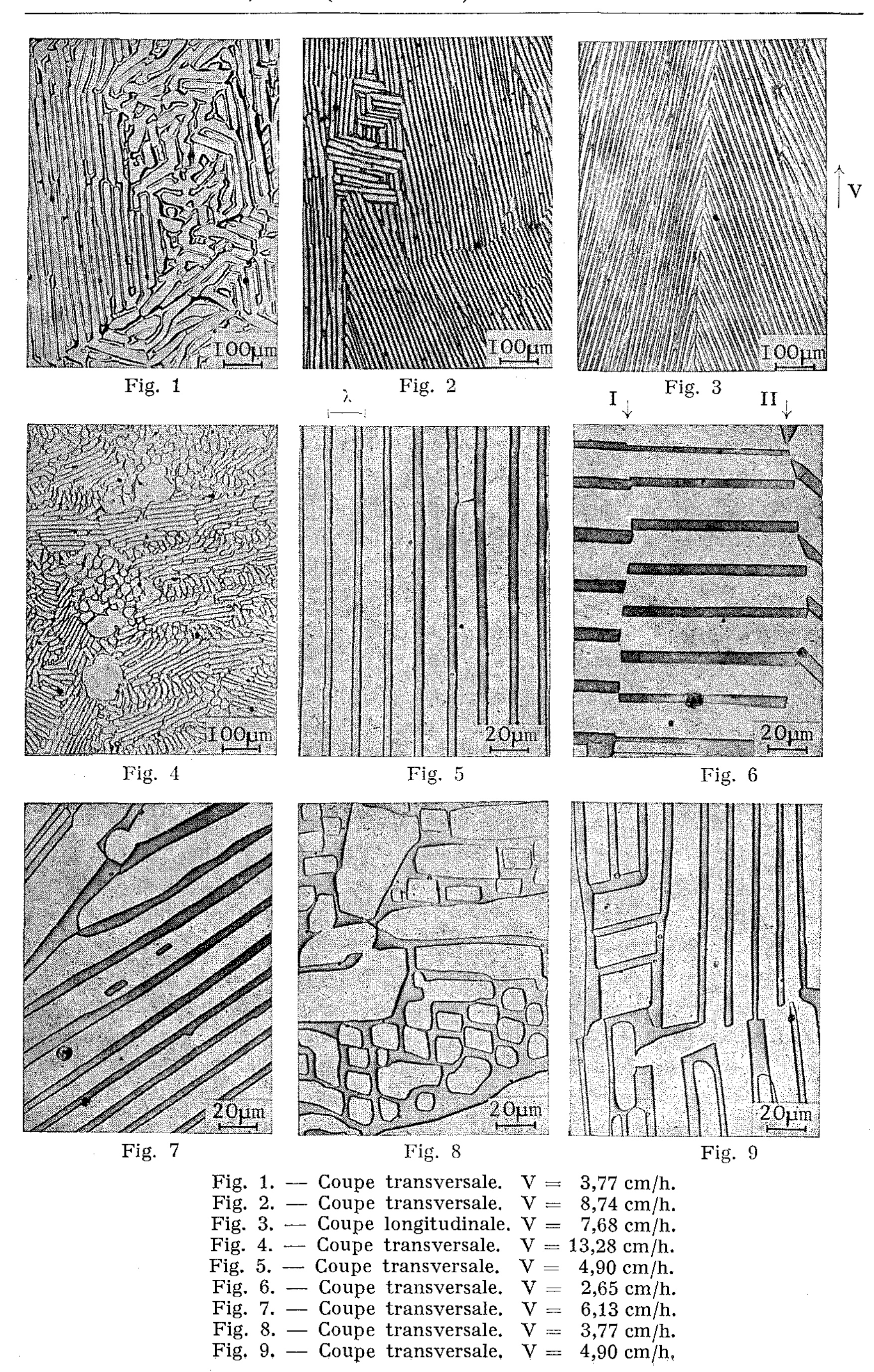


Fig. 1. — Coupe transversale. V = 3,77 cm/h.
Fig. 2. — Coupe transversale. V = 8,74 cm/h.
Fig. 3. — Coupe longitudinale. V = 7,68 cm/h.
Fig. 4. — Coupe transversale. V = 13,28 cm/h.
Fig. 5. — Coupe transversale. V = 4,90 cm/h.
Fig. 6. — Coupe transversale. V = 2,65 cm/h.
Fig. 7. — Coupe transversale. V = 6,13 cm/h.
Fig. 8. — Coupe transversale. V = 3,77 cm/h.
Fig. 9. — Coupe transversale. V = 4,90 cm/h.

La valeur du rapport volumique des phases α et β, égale à 1,1 pour la composition C_0, diffère notablement de celle relative à C_E, qui est voisine de 0,2.

Pour les faibles vitesses (*fig.* 1) les structures, peu régulières, comportent une forte proportion de lamelles dégénérées dont la morphologie est analogue à celle observée pour l'eutectique Al-Cu Al_2 [2].

Pour les vitesses correspondant à la croissance couplée (*fig.* 2 et 3), la cristallisation des lamelles ne se fait pas normalement au front général de solidification (*fig.* 3); cela ne résulte pas d'un gradient thermique radial, car les lamelles de certains grains situés à la périphérie du barreau sont parallèles à son axe. Sur cette même figure, on note, pour des grains adjacents, l'existence d'orientations lamellaires sensiblement symétriques vis-à-vis du joint de grain parallèle à la direction de solidification.

Les valeurs assez élevées de l'espacement interlamellaire λ (tableau) peuvent s'interpréter à l'aide des théories de la croissance lamellaire. Par exemple, Jackson et Hunt [3] proposent une loi du type $\lambda^2 V = K$, K étant caractéristique du système étudié. Pour une vitesse de croissance donnée, la valeur de λ est d'autant plus forte que, toutes choses égales par ailleurs, le coefficient d'interdiffusion D est élevé et que $(C_\beta - C_\alpha)$ et les pentes du liquidus au point d'eutexie sont faibles. Ces conditions se trouvent précisément réunies pour le système Mg-Li.

Pour les vitesses élevées, on observe une transition croissance lamellaire-croissance dendritique avec dégénérescence des structures lamellaires (*fig.* 4).

La valeur du rapport $\lambda_\alpha/\lambda_\beta$ des épaisseurs des lamelles des deux phases (tableau) diminue légèrement à V croissant, mais demeure toujours très supérieure à la valeur de 1,1 déjà mentionnée. Deux mécanismes permettent d'interpréter ces observations. D'une part, la concentration C (x) le long du barreau, peut être inférieure à C_0 [4]. D'autre part, au cours du refroidissement, la variation de solubilité du magnésium dans la phase β peut conduire à une augmentation de λ_α au détriment de λ_β. Ce phénomène serait analogue à celui observé pour l'eutectique fibreux Ti-Ti_5 Ge_3 [5]. Dans le cas de l'alliage Mg-Li de composition C_0, le rapport $\lambda_\alpha/\lambda_\beta$ prend la valeur 2,6 vers 400°C. Les valeurs obtenues (tableau) peuvent donc résulter, soit d'une plus forte ségrégation au cours de la solidification aux vitesses V élevées, soit d'une durée de diffusion plus longue au cours du refroidissement pour les vitesses V faibles, soit enfin de l'association des deux phénomènes précédents. L'estimation du rôle respectif de ces deux facteurs nécessite la détermination très précise de C_β, C_α, C_0 et C (x) par suite de la variation rapide de $\lambda_\alpha/\lambda_\beta$ avec la concentration.

La régularité du réseau lamellaire d'un grain (*fig.* 5) peut être altérée par deux types d'imperfections de la croissance eutectique : lignes de défauts et défauts lamellaires. Les premières sont responsables de la formation de sous-joints à faible désorientation (type I, *fig.* 6) qui correspondrait à

des écarts à la valeur moyenne de λ consécutifs à des fluctuations locales de croissance ([3]). Cependant, l'existence de sous-joints à forte désorientation (type II, *fig.* 6) peut résulter d'une différence d'énergie interfaciale entre les deux phases ([6]). Par ailleurs, on observe les exemples classiques de terminaisons et de dédoublements de lamelles. Dans certains cas, les lamelles de phase α sont perforées (*fig.* 7).

L'anisotropie cristalline du magnésium semble enfin être responsable des structures particulières de la phase α suivantes : fibres à facettes (*fig.* 8) et lamelles brisées, en dépit de la valeur élevée de la fraction volumique de α; lamelles de morphologie complexe mais régulière au voisinage de certains joints de grains (*fig.* 9).

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1958, p. 897.

(2) G. A. Chadwick, *J. Inst. Metals*, 91, 1962-1963, p. 169.

(3) K. A. Jackson et J. D. Hunt, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 1129.

(4) A. S. Yue et J. B. Clark, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 383.

(5) A. S. Yue et F. W. Crossman, *Met. Trans. A. I. M. E.*, 1, 1970, p. 322.

(6) J. E. Gruzleski et W. C. Winegard, *J. Inst. Metals*, 96, 1968, p. 301.

Laboratoire
de Métallurgie physique
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Mesure de la croissance des trichites de zinc et détermination de l'énergie d'activation du phénomène.* Note (*) de MM. **Jacques Bagnol**, **Jean-Claude Pieri** et Mme **Élyane Berger**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le but de cette étude est d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de croissance des trichites de zinc par diffusion en phase solide.

1. Principe de la méthode. — La croissance des trichites que nous étudions se fait à partir de dépôts électrolytiques de zinc de 10 μ d'épaisseur sur des supports métalliques en laiton. Les dépôts utilisés présentent des grains fins et une texture caractérisée par une orientation cristallogra-

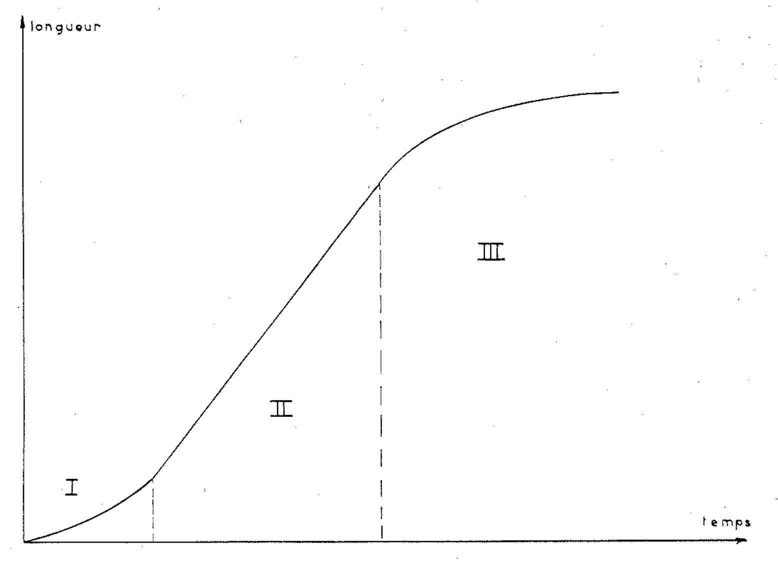


Fig. 1

phique privilégiée $(11\bar{2}0)$ [1]. Pour provoquer la croissance des trichites, les différents supports métalliques ont été placés dans des étuves réglées au moyen d'un thermostat au 1/10 de degré. Les observations ont été faites au moyen d'un microscope optique. Pour différentes températures et à intervalle de temps régulier, nous avons mesuré la longueur des trichites ; la durée d'une expérience étant supérieure à un millier d'heures. La croissance observée est une croissance par la base de la trichite par diffusion

en phase solide et l'on peut s'attendre à ce que le mécanisme mis en jeu soit très semblable à celui décrit par Amelinckx ([2]).

2. Mesures. — Les courbes de croissance d'une trichite en fonction du temps pour une température constante peuvent être décomposées, comme on le voit sur la figure 1, en trois parties distinctes.

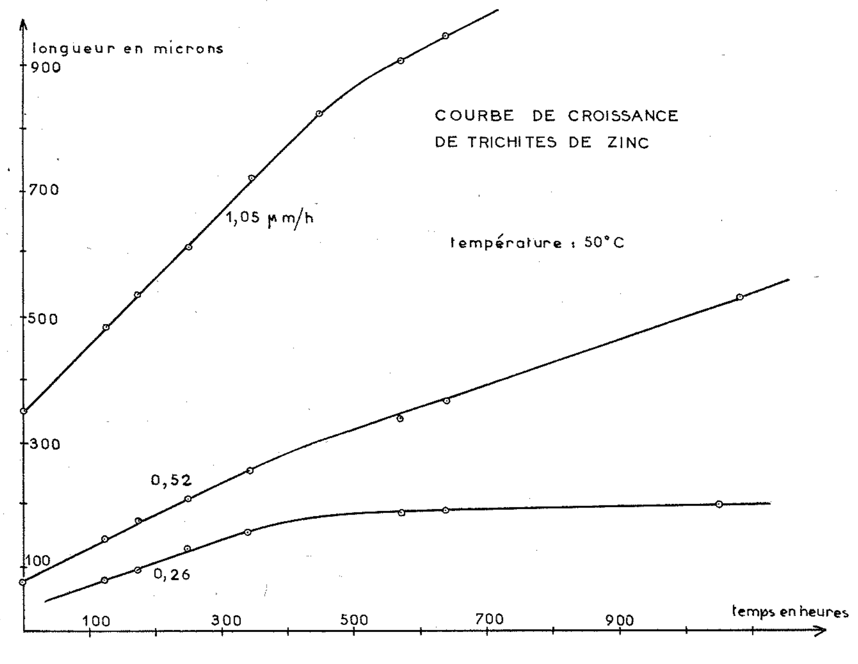


Fig. 2

La première partie I correspond à un certain « temps d'incubation » au cours duquel le phénomène n'atteint pas sa vitesse de croissance normale. Cette partie de la courbe est difficile à tracer car les observations en début d'expérience se font sans connaître *a priori* où une trichite peut se développer; cependant nous avons pu, dans quelques cas particuliers, tracer cette partie de la courbe.

La deuxième partie II est pseudo-rectiligne : la vitesse de croissance de la trichite est pratiquement constante pour une température fixée. Cette partie de la courbe sera utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation.

La troisième partie III correspond à un palier de saturation au cours duquel la vitesse de croissance est pratiquement nulle ; il apparaît au cours de cette partie un blocage du phénomène.

Nous avons étudié :

— la croissance correspondant à différentes trichites se développant sur un même support métallique aux températures de 50, 60 et 80°C (la figure 2 correspond à la température de 50°C pour trois trichites différentes);

— la croissance d'une trichite bien déterminée dans le stade de sa croissance pseudo-rectiligne en faisant varier la température (*fig.* 3).

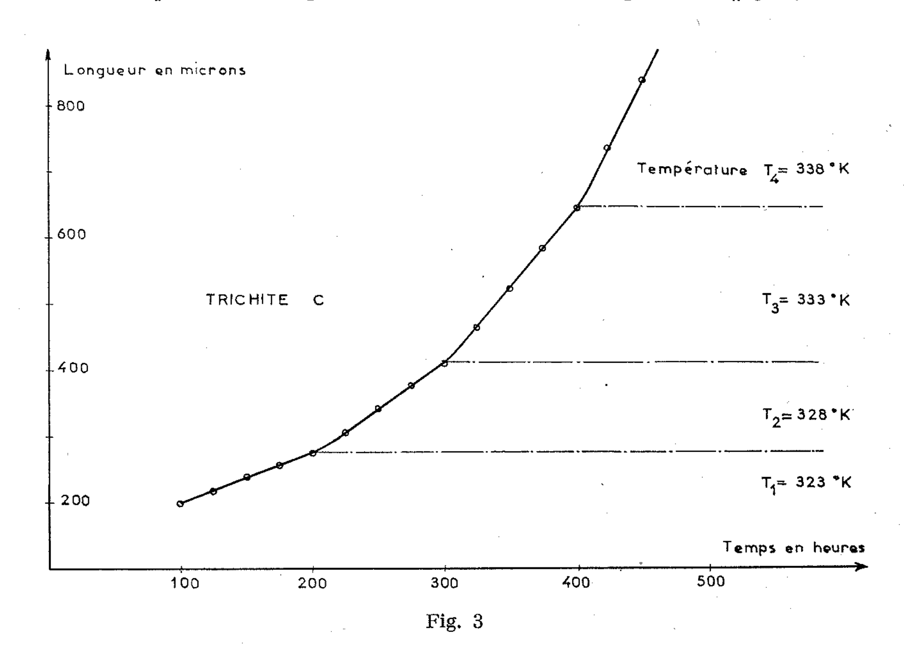


Fig. 3

3. Résultats. — La vitesse v de croissance des trichites dans le stade pseudo-rectiligne peut être représentée en fonction de la température absolue T par une loi de la forme [3] :

$$v = \mathrm{A}\, e^{-\frac{\mathrm{Q}}{k\mathrm{T}}},$$

où Q est l'énergie d'activation du phénomène, k la constante de Boltzmann et A une constante qui fait intervenir le coefficient d'autodiffusion D_0 du phénomène et le rayon des trichites.

L'expression de cette vitesse suggère que l'on trace les courbes donnant le logarithme népérien de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue; les pentes de ces courbes conduisent directement aux valeurs de l'énergie d'activation. Ces courbes sont données (*fig.* 4) pour plusieurs trichites placées successivement aux températures 50, 55, 60

et 65°C : elles présentent une allure très sensiblement linéaire et peuvent être considérées comme parallèles.

La valeur de l'énergie d'activation du phénomène ainsi trouvée, Q = 24 kcal/mole est en bon accord avec la valeur de l'énergie d'activation

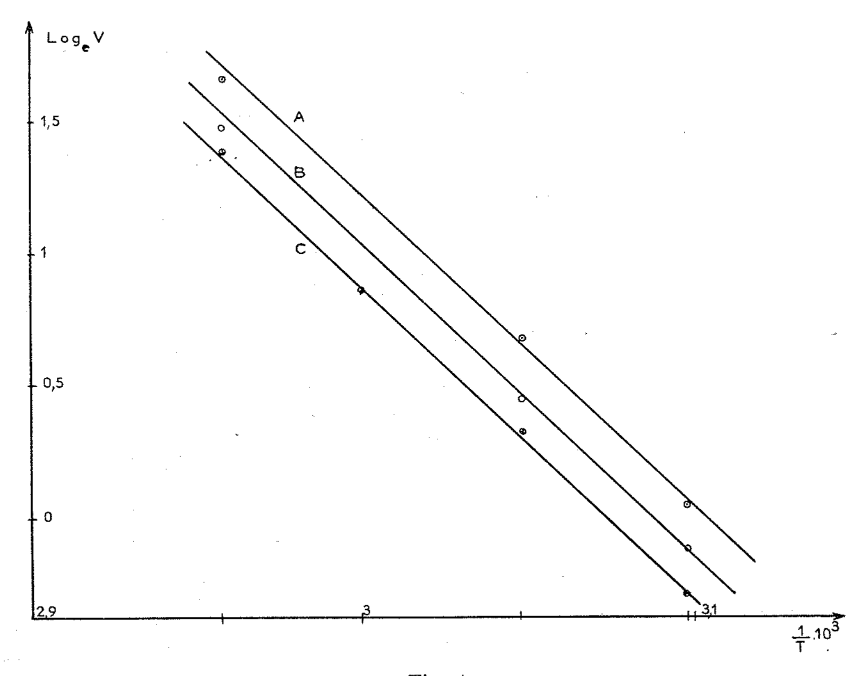


Fig. 4

d'autodiffusion pour le zinc obtenue par d'autres chercheurs ([4]), mais dans un domaine de températures légèrement différent.

(*) Séance du 2 août 1971.

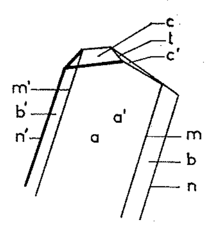
(1) M. J. Rougier, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 1967, p. 49.
(2) *Growth and perfection of crystals* (*Proceedings of international conference on crystal growth held at Cooperstown*, New York, 1968, p. 84.)
(3) M. Regis et J. C. Calviac, *J. of Crystal Growth*, 15, n^e 6, 1969, p. 43 à 52.
(4) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, II, 1966, p. 1132.

Laboratoire de Physique des Métaux,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
4, place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le perchlorate double de nitryle et d'oxonium de formule complexe* $(NO_2^+)_9(H_3O^+)_2(ClO_4^-)_{11}$. Note (*) de Mme **Anne-Marie Majou-Deumie** et M. **Antoine Potier**, présentée par M. Georges Chaudron.

En dehors de $NO_2^+ H_3O^+ (ClO_4^-)_2$ existe sur le binaire $NO_2^+ ClO_4^- H_3O^+ClO_4^-$ cet autre perchlorate double dont la composition est établie en même temps que les caractéristiques cristallographiques suivantes. Groupe spatial I 4, I $\bar{4}$ ou I $4/m$ et plus probablement I $\bar{4}$; paramètres $a = b = 19{,}024 \pm 0{,}006$ Å, $c = 6{,}895 \pm 0{,}003$ Å; $V = 9\,729{,}6$ Å^3; $d_{th} = 2{,}11$, $d_{exp} = 2{,}08_5$; $Z = 8$.

Les anhydrides perchlorique et nitrique donnent, avec l'eau, deux composés cristallisés dont l'un est le perchlorate double d'oxonium et de nitryle $NO_2^+H_3O^+(ClO_4^-)_2$ [1a]. L'autre serait $(NO_2^+)_4(H_3O^+)(ClO_4^-)_5$ [1b], mais [2] pensent avoir trouvé $(NO_2^+)_3H_3O^+(ClO_4^-)_4$ (*c*) et $(NO_2^+, ClO_4^-)_3H_2O$ (*d*)



et avoir étudié le monocristal du dernier. Il est certain en tous cas que (*b*) est sur le binaire H_3O^+, ClO_4^--$NO_2^+ClO_4^-$ et que les stœchiométries (*c*) et (*d*) sont en erreur (1). Cependant, la détermination de la structure (*d*) implique son existence et sa formule seule serait fausse.

Afin de lever toute ambiguïté, nous avons déterminé le groupe spatial, les paramètres et la densité des cristaux (*b*) de Rousselet.

Une plaquette monocristal de (*b*) préparée selon [1] (*fig.*) présente quatre facettes se coupant suivant des arêtes parallèles à un axe apparemment A_2 que nous appellerons O x. Deux autres facettes (*c* et *c'*) se coupent suivant un axe perpendiculaire à ce même axe et que nous appellerons O y.

Le cristal examiné entre polariseurs croisés normalement aux plus grandes facettes présente des extinctions. Le Laüe dans cette position montre un A_3. Ces observations avaient alors fait penser à [1] que le cristal était rhomboédrique.

Un diagramme de cristal tournant autour de O x donne un paramètre $a = 18{,}98$ Å.

Un diagramme de Weissenberg avec la même orientation montre pour la strate 0 des rangées dont les angles correspondent au plan (110) du

TABLEAU

d_{D-S}	I	d_{calc}	$h\ k\ l_c$	$h\ k\ l_q$	a_c (D—S)
15,579.......	m	15,5278	1 1 1	1 0 1	26,984
9,5534......	f	9,5088	2 2 0	2 0 0	27,021
8,1366......	f	8,1091	3 1 1	2 $\bar{1}$ 1	26,986
7,7745......	f	7,7639	2 2 2	2 0 2	26,932
6,7242......	f	6,7238	4 0 0	2 $\bar{2}$ 0	26,897
6,1776......	f	6,1701	3 3 1	3 0 1	26,928
5,4960......	f	5,4899	4 2 2	3 $\bar{1}$ 2	26,925
5,1719......	m	5,1759	5 1 1	3 $\bar{2}$ 1	26,874
4,7568......	m	4,7544	4 4 0	4 0 0	26,909
4,5446......	m	4,5461	5 3 1	4 $\bar{1}$ 1	26,886
4,2561......	ff	4,2525	6 2 0	4 $\bar{2}$ 0	26,918
4,0548......	f	4,0546	6 2 2	4 $\bar{2}$ 2	26,897
3,8877......	f	3,8820	4 4 4	4 0 4	26,935
3,7651......	ff	3,7661	7 1 1	4 $\bar{3}$ 1	26,888
3,5902......	ff	3,5940	6 4 2	5 $\bar{1}$ 2	26,867
3,5065......	f	3,5014	7 3 1	5 $\bar{1}$ 1	26,934
3,2853......	m	3,2857	7 3 3	5 $\bar{2}$ 3	26,891
3,1674......	FF	3,1696	8 2 2	5 $\bar{3}$ 2	26,876
3,1060......	m	3,1056	7 5 1	6 $\bar{1}$ 1	26,899
3,0055......	m	3,0070	8 4 0	6 $\bar{2}$ 0	26,882
2,9477......	F	2,9521	9 1 1	5 $\bar{4}$ 1	26,855
2,7040......	ff	2,7030	9 3 3	6 $\bar{3}$ 3	26,904
2,5908......	fff	2,5880	6 6 6	6 0 6	26,924
2,3779......	fff	2,3772	8 8 0	8 0 0	26,903
2,3475......	f	2,3498	9 5 5	8 $\bar{1}$ 1	26,868
	f	2,3409	8 8 2	8 0 2	
2,2787......	ff	2,2812	9 7 3	7 $\bar{4}$ 3	26,865
2,1071......	ff	2,1066	9 9 1	9 0 1	26,902
2,0089......	ff	2,0102	9 7 7	8 $\bar{5}$ 1	26,877
1,9664......	fff	1,9668	9 9 5	9 0 5	26,890
1,8300......	fff	1,8300	12 6 6	9 $\bar{5}$ 2	26,895
1,8190......	fff	1,8174	13 7 1	9 $\bar{4}$ 5	26,919
1,7854......	fff	1,7851	15 1 1	8 $\bar{7}$ 1	26,900
1,6526......	fff	1,6553	16 2 2	9 $\bar{7}$ 2	26,852
1,6216......	fff	1,6218	15 7 1	11 $\bar{4}$ 1	26,891
1,3567......	fff	1,3584	18 8 2	14 0 0	26,861

cubique avec, pour la direction où devrait être l'A_4, un paramètre $a_1 = 13{,}41$ Å proche de 27,10/2, soit la moitié du paramètre trouvé par [2] pour *d*. Ce paramètre est tel que $a_1\sqrt{2} \neq a$. Ceci ferait penser à un cubique face centrée de paramètre 26,81 Å [2]. Cependant, à l'examen approfondi des clichés de Weissenberg, l'axe Ox n'est pas un A_2 pour les strates autres que 0 et 1 tout en restant très proche.

En faisant un diagramme de Weissenberg autour de la direction O z à 45° de O x et à 90° de O y, on trouve cette fois-ci un véritable A_4, le cristal appartient donc à la classe de Laüe $4/m$.

Par étude du cristal tournant autour de A_4 et en Weissenberg, on aboutit à un système centré avec $a = b = 18{,}976$ Å et $c \# 26{,}88$ Å. Les conditions d'extinction sont compatibles avec les groupes $I\,4\,(C_4^5)$, $I\,\bar{4}\,(S_4^2)$ et $I_4/m\,(C_{4h}^5)$. Le faciès du cristal fait préférer $I\,\bar{4}$.

La densité de ce cristal $d_{(\text{exp})} = 2{,}08_5$ et son volume sont incompatibles avec les groupes spatiaux possibles pour les formules (*b*), (*c*) et (*d*) puisque l'on trouve

$$Z\,(b) = 17{,}44, \qquad Z\,(c) = 22{,}012, \qquad Z\,(d) = 26{,}87.$$

Se plaçant sur le binaire $H_3O^+ClO_4^-$-$NO_2^+ClO_4^-$ on est conduit à choisir $(NO_2^+)_9(H_3O^+)_2(ClO_4^-)_{11}$ très proche de (*b*) (81,8 % $NO_2^+ClO_4^-$ pour 80 %) et donnant $Z = 7{,}90$ proche de 8 compatible avec les groupes spatiaux.

Les résultats définitifs sont donnés dans le résumé et le tableau. Ils correspondent à un affinement sur cliché de Debye et Scherrer en chambre à cristal courbe.

En conclusion, le produit (*b*) de Rousselet et le produit (*d*) de Skorokhodov et Kurbatov sont les mêmes mais leur formule exacte est

$$(NO_2^+)_9(H_3O^+)_2\,(ClO_4^-)_{11}$$

très proche de celle de Rousselet.

(*) Séance du 28 juin 1971.

(1) A. Potier, J. Potier et D. Rousselet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4115; D. Rousselet, *Thèse*, Montpellier, 1968, (C. N. R. S. n° AO 2659).

(2) I. I. Skorokhodov et G. M. Kurbatov, *Zhur. Neorg. Khim.*, 9, 1967, p. 1711.

Laboratoire des Acides minéraux associé au C. N. R. S., Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Application de la méthode* CNDO/2 *à la détermination de la structure électronique du chlorure de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Michel Rajzmann**, **Guy Pouzard** et **Luc Bouscasse**, présentée par M. Georges Champetier.

En connection avec les travaux effectués dans notre département sur les réactions photochimiques du chlorure de nitrosyle, il nous a paru intéressant d'essayer de déterminer la structure électronique de ce dernier. A cette fin nous avons utilisé la méthode CNDO/2 modifiée par Del Bene et Jaffe ([3]), pour les études spectroscopiques. Le programme de base est le CNINDO ([4]) que nous avons adapté à ce travail.

Dans la CNDO ainsi modifiée les intégrales coulombiennes monocentriques γ_{BB}, et les intégrales coulombiennes dicentriques γ_{BC} sont évaluées en utilisant les approximations données par Pariser et Parr ([5]).

— Pour les intégrales monocentriques :

$$\gamma_{BB} = I_B - A_B,$$

où I_B et A_B représentent respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des orbitales de valence pour l'atome B. Pour les molécules contenant des atomes d'azote et d'oxygène les valeurs de γ_{BB} données par Del Bene et Jaffe conduisent à des résultats compatibles avec les résultats expérimentaux. Pour l'atome de chlore, par contre, la valeur de 11,30 eV paraît trop élevée car elle ne permet pas de retrouver les résultats expérimentaux relatifs aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Aussi nous a-t-il paru préférable d'utiliser la valeur proposée par Sichel et Whitehead ([6]) de 10,366 eV. Le tableau I résume les valeurs utiliées pour les paramètres γ_{BB}.

Tableau I

Valeurs des paramètres en électrons-volts

	N	O	Cl
γ_{BB}	12,01	13,0	10,366
β_B^0	—26	—45	—19

— Les intégrales dicentriques γ_{BC} sont calculées à l'aide du modèle de la sphère uniformément chargée ([5]).

Dans le calcul des intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$, on sépare celles où μ et ν sont des orbitales σ de celles où μ et ν sont des orbitales π à l'aide d'un paramètre empirique k :

$$\beta^{\sigma}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta^0_A + \beta^0_B)\, S_{\mu\nu},$$

$$\beta^{\pi}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} k\,(\beta^0_A + \beta^0_B)\, S_{\mu\nu},$$

où β^0_A et β^0_B sont des paramètres relatifs aux atomes A et B porteurs des orbitales μ et ν. Pour les atomes d'azote et d'oxygène nous avons pris les valeurs données par Del Bene et Jaffe. En l'absence de données relatives au chlore la valeur optimale que nous avons déterminée pour β^0_{Cl} est de — 19 eV.

La valeur de k proposée par Del Bene et Jaffe de 0,585 ne donne pas de résultats en bon accord avec l'expérience pour les transitions $n \to \pi^*$ et $\pi \to \pi^*$, pas plus que pour le moment dipolaire, par contre la valeur de $k = 0{,}495$ conduit à de meilleurs résultats.

Comme l'a montré Clark (7) à propos du thiophène, on peut négliger, dans une méthode de ce type l'effet des orbitales d. L'interaction de configuration limitée aux états monoexcités, conduit à un spectre calculé en bon accord avec l'expérience.

TABLEAU II

Densité électronique des orbitales de valence

	N	O	Cl
$2\,s$	1,66	1,71	–
$2\,p_x$	1,20	1,34	–
$2\,p_y$	1,01	1,85	–
$2\,p_z$	0,82	1,19	–
$3\,s$	–	–	1,97
$3\,p_x$	–	–	1,87
$3\,p_y$	–	–	1,39
$3\,p_z$	–	–	1,99

TABLEAU III

Transitions électroniques singulet-singulet en électrons-volts

	$n \to \pi^*$	f	$\pi \to \pi^*$	f	$\pi \to \pi_*$	f
Calculée	2,01	–	6,36	0,236	8,22	0,264
Observée (8)	2,02	–	6,28	–	8,55	–

Tableau IV

Géométrie [11]

	x	y
O	0	0
N	1,14	0
Cl	1,97	1,78

Moment dipolaire calculé : 1,90 D.
Moment dipolaire observé : 1,84 ± 0,01 D [9]; 1,28 ± 0,04 D [10].

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 5136.
(2) J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.*, 44, 1966, p. 3289.
(3) J. Del Bene et H. H. Jaffe, *Ibid.*, 48, 1968, p. 1307.
(4) P. A. Dobosh Cnindo Q. C. P. E. 141.
(5) R. Parisier et R. G. Parr, J. *Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.
(6) J. M. Sichel et M. A. Whitehead, *Theoret. Chim. Acta.*, 7, 1967, p. 32.
(7) D. Clark, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2663.
(8) M. Tanaka, J. Tanaka et S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 766.
(9) J. A. Ketelaar, *Rec. Trav. Chim.*, 62, 1943, p. 289.
(10) J. D. Rogers, W. J. Pietentol et D. Williams, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 431.
(11) *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, 1958.

Département de Chimie organique,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Présence de coroglaucigénine libre dans* Pergularia tomentosa *L.* (= Daemia cordata *R. Br.*), *Asclépiadacées*. Note (*) de M[lles] **Touria El Idrissi**, **Josette Alary**, M[mes] **Geneviève Defaye** et **Anne-Marie Debelmas**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Pergularia tomentosa L. (= *Daemia cordata* R. Br.), récoltée au Maroc se trouve abondamment pourvue de cardénolides. Plusieurs d'entre eux ont été séparés (A, B, C, D, E). Les spectres ultraviolet, infrarouge, de masse et RMN de la substance E_4 ont conduit à l'identifier à la coroglaucigénine, identification confirmée également par comparaison des spectres de masse d'un échantillon de coroglaucigénine authentique (1) et de la substance étudiée.

Pergularia tomentosa L. est une Asclépiadacée saharosindienne caractéristique de certains groupes de la végétation des Hamadas et rocailles du Sahara Nord occidental ainsi que des sédiments alluviaux grossiers dans le reg et les éboulis du Sahara central (2).

Pergularia tomentosa L. (= *Daemia cordata* R. Br.) est différent de *Pergularia extensa* N. E. Brown (= *Daemia cordifolia* (Retz K. Sch.) que l'on trouve plus au sud en Afrique (Sénégambie, Afrique du Sud) ainsi qu'aux Indes.

Les échantillons étudiés ont été récoltés au Maroc dans la Hamada du Dra.

Des recherches préliminaires ont permis de noter que cette plante était particulièrement riche en polyphénols (en cours d'étude,) stérols, triterpènes, caroténoïdes et cardénolides (3).

Mahran, Hifny Saber et Khairy (4) ont identifié à partir de cette plante de la choline, du β-sitostérol et de la « pergularine » dont l'aglycone serait de l'uzarigénine.

L'extraction des cardénolides à partir des parties aériennes a été réalisée de la façon suivante :

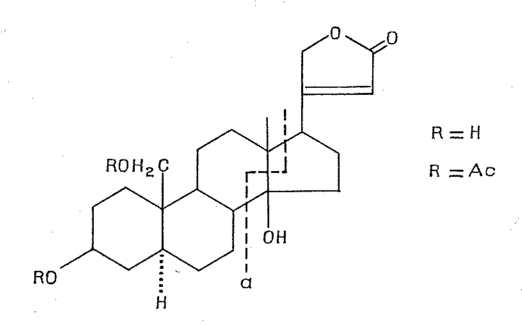
1,5 kg de plantes broyées sont traités après macération de 24 h par lixiviation avec de l'alcool à 40[c] (15 l). La phase hydroalcoolique est ensuite épuisée par du chloroforme. La solution chloroformique est distillée à sec et le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine neutre (« Merck »). L'élution est faite avec du chloroforme additionné d'une proportion croissante de méthanol puis avec du méthanol pur.

Les fractions sont regroupées en fonction de leurs images chromatographiques sur couches minces de silice à l'aide de trois systèmes de solvants. A (5) (méthyléthylcétone, xylène, formamide, 50/50/4); B (méthanol, chloroforme, 8/92); C (acétate d'éthyle, pyridine, eau, 5/1/4).

Les révélateurs sont, soit l'acide trichloroacétique et chloramine T, soit un des réactifs proposés par Mirimanoff [(6), (7)].

Les purifications et cristallisations se font dans un mélange de solvants (méthanol, éther ou acétone, éther de pétrole) et recristallisation dans le méthanol.

Cinq produits cristallisés sont obtenus : A, B, C, D, E. La substance E_4 (pure chromatographiquement dans les trois systèmes cités) montre un maximum dans l'ultraviolet à 218 nm (zone caractéristique des stéroïdes cardénolides). Le spectre infrarouge (KBr), par ses pics à 1605-1720 et 1770 cm^{-1} identiques à ceux de la digitoxigénine, confirme la présence d'une double liaison conjuguée à une lactone. Le spectre de masse, après une acétylation ménagée respectant l'hydroxyle tertiaire, montre un pic de masse à $M^+ = 474$ correspondant à $C_{27}H_{38}O_7$. Les pics à *m/e* 456 (-18), 414 (-60), 396 (-18-60), 354 (-60-60), 341, (-60-73), 336 (-60-60-18) indiquent la présence de deux groupements acétate et d'un hydroxyle tertiaire (perte d'H_2O et de groupements CH_3COOH). Le pic à *m/e* 341 comportant la perte d'un groupement $^{\cdot}CH_2OCOCH_3$ (73) montre qu'un des acétates était fixé sur un alcool primaire.



R = H = Coroglaucigénine.

D'autre part, la coupure *a* est trouvée dans plusieurs pics *m/e* 321 (-153), 261 (-60-153), comme dans le pic de base 201 (-60-60-153). La même coupure *a*, se retrouve dans le spectre de masse de l'acétate de digitoxigénine (pic de base *m/e* = 203 (-60-153).

Le spectre RMN ([8]) à 100 Mc dans le deutériométhanol montre un singulet de méthyle à 0,78, un doublet à 3,6, un multiplet à 4,75 et un proton éthylénique à 5,68. Le spectre du dérivé acétylé dans le deutériochloroforme présente un singulet de méthyle à 0,85, deux singulets à 1,93 et, 1,98, correspondant à deux groupements acétate. On remarque le système AB à 4,15 et 4,25 (J = 12 Hz) des deux protons portant l'acétate d'alcool primaire. Un signal de type ABX représente les protons du cycle lactonique, A et B étant les protons en 23 couplés avec le proton 21 sur la double liaison. $J_{AB} = 18$ Hz, $J_{AX} = J_{BX} = 1{,}5$ Hz ; $\nu_A = 4{,}70$, $\nu_B = 4{,}88$ et $\nu_X = 5{,}78$.

L'ensemble de ces résultats conduit à identifier le dérivé E_4 à la coroglaucigénine. F 262° [248° ([9]), 250° ([10]), 256° ([12]), 252-256° ([11])]. $[\alpha]_D = +22°$ ($c = 0{,}2$, EtOH) [+ 23 à + 26 ([9]), + 25,8 ([10]), + 21 ([11])].

Enfin, le spectre de masse d'un échantillon de coroglaucigénine, acétylé dans les mêmes conditions est identique au précédent.

Il est intéressant de noter que Reichstein et ses collaborateurs ont identifié dans *Pergularia extensa* [10] et *Trachycalymna fimbriatum* (Weimarck) Bullock [11], divers cardénolides dont la coroglaucigénine ainsi que Singh et Rastogi dans *Asclepias curassavica* [12]. Mais alors que ces auteurs ont procédé à l'extraction après hydrolyse des hétérosides, la méthode que nous avons suivie devait en principe respecter ceux-ci. Il semble donc que les cardénolides puissent aussi se trouver sous forme libre dans les végétaux et en particulier dans les Asclépiadacées.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) Dû à M. T. Reichstein (Bâle, Suisse).

(2) P. Quezel, *La végétation du Sahara, du Tchad à la Mauritanie*, G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1965.

(3) T. El Idrissi et A. M. Debelmas, *Plantes médicinales et Phytothérapie*, 4, n° 3, 1970, p. 176-181.

(4) G. H. Mahran, A. Hifny Saber et N. H. Khairy, *Bull. Fac. Pharm. Caire*, 6, n° 1, 1967.

(5) La migration dans le solvant A est suivie d'un chauffage à 120°, 35 à 40 mn avant révélation.

(6) E. Doelker, I. Kapetanidis et A. Mirimanoff, *Pharm. Acta Helv.*, 44, n° 10, 1969, p. 647-651.

(7) Révélateur à base d'acides chlorhydrique, *p*-toluènesulfonique et L (+)-ascorbique agissant en présence de perhydrol.

(8) Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million.

(9) W. Karrer, Birkhauser Verlag, Basel und Stuttgart, 1958.

(10) O. P. Mittal, Ch. Tamm et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 45, n° 3, 1962, p. 907-923.

(11) R. Elber, Ek. Weiss et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 2609.

(12) B. Singh et R. P. Rastogi, *Indian J. of Chem.*, 7, 1969, p. 1105-1110.

T. El I., J. A. et A.-M. D. :
Laboratoire de Pharmacognosie,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
38-Grenoble, Isère;

G. D. :
Laboratoire de Biochimie médicale,
U. E. R. de Médecine,
38-Grenoble, Isère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constituants amers du* Quassia Africana *Baill.* (*Simarubacées*). *Simalikalactones* A, B, C, D et *simalikahemiacétal* A. Note (*) de M. **Jean-Pierre Tresca**, Mmes **Liliane Alais** et **Judith Polonsky**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Dans le cadre de nos recherches sur les constituants amers (quassinoïdes) des Simarubacées ([1]) nous avons étudié ceux de *Quassia Afrivana* Baill., originaire du Congo où elle est connue sous le nom de « simalikali » ([2]).

Dans cette Note, nous décrivons cinq quassinoïdes, nommés simalikalactones A, B, C, D et simalikahemiacétal A, et les résultats qui conduisent à leur attribuer les structures (I), (II), (III *a*), (IV *a*) et (VI).

La *simalikalactone* A (ultraviolet : λ_{max} 272 nm; log ε = 3,64), se sublimant à partir de 240° avant de fondre vers 270°, a pour formule brute $C_{22}H_{32}O_6$ comme le montrent son analyse élémentaire et son spectre de masse [pic moléculaire (M^+) à *m/e* 392]. La simalikalactone A s'est révélée identique à la nigakilactone B (I), isolée récemment du *Picrasma ailanthoides* P. ([3]) et dont un échantillon nous a été fourni par le Docteur Takahashi.

La *simalikalactone* B, (ultraviolet : λ_{max} 254 nm; log ε = 4,02), F 252-254°, $C_{21}H_{28}O_6$ (M^+ à *m/e* 376), a été identifiée à la pricrasine B (II), isolée antérieurement de *Picrasma quassioides* ([4]) et de *Soulamea pancheri* ([5]). L'identité ressort de la comparaison directe avec un échantillon authentique (identité des spectres infrarouge, de masse et de RMN).

La *simalikalactone* C (III *a*), F 225-228°, $[\alpha]_D + 42°$ ($CHCl_3$) [D. C. (dioxanne) : $\Delta_{\varepsilon 293} = +2{,}14$; $\Delta_{\varepsilon 343} = -0{,}32$] a également pour formule brute $C_{21}H_{28}O_6$ (M^+ à *m/e* 376).

Son spectre infrarouge (nujol) montre des bandes à 3 510 cm^{-1} (ν OH), à 1 740 cm^{-1} (δ-lactone), à 1 724 cm^{-1} (carbonyle) et à 1 685 et 1 640 cm^{-1} (carbonyle α, β-insaturé). La simalikalactone C (III *a*) est un composé monométhoxylé dont le cycle A est identique à celui de la quassine (V). Son spectre de RMN ([6]) montre, en effet, de grandes similitudes avec celui de la quassine. On observe la présence d'un proton oléfinique [doublet (1 H) à 323 Hz; J = 2,5 Hz], d'un méthoxyle [singulet (3 H) à 215 Hz,] de deux méthyles angulaires [singulet (6 H) à 91 Hz] et de deux méthyles secondaires (doublets à 63 et 68 Hz, J = 7 Hz).

L'acétylation de la simalikalactone C conduit au monoacétate (III *b*), F 190-192°, $C_{23}H_{30}O_7$ (M^+ à *m/e* 418), dépourvu de bandes OH en infrarouge (ultraviolet : λ_{max} 264; log ε = 3,54) et dont les données de la RMN sont en bon accord avec la structure (III *b*).

Le déplacement du maximum (λ_{max} 270 nm; log ε = 3,61) dans le spectre ultraviolet de la simalikalactone C (III *a*) montre la présence d'une liaison hydrogène entre le carbonyle en C-1 et l'hydroxyle [3]; on peut en déduire qu'il s'agit d'une hydroxyle α-équatorial en position C-11, ce qui est en bon accord avec la constante de couplage $J_{11,9}$ observée (J = 13 Hz).

La position du carbonyle en C-12 ressort du déplacement paramagnétique du méthyle en C-8 [7], observé dans le spectre de RMN de la simalikalactone C. En effet, dans celui-ci il apparaît superposé au méthyle en C-10 à 91 Hz, alors qu'il apparaît à *ca.* 72 Hz dans les spectres des autres quassinoïdes, comme ceux de la quassine et des nigakilactones [4].

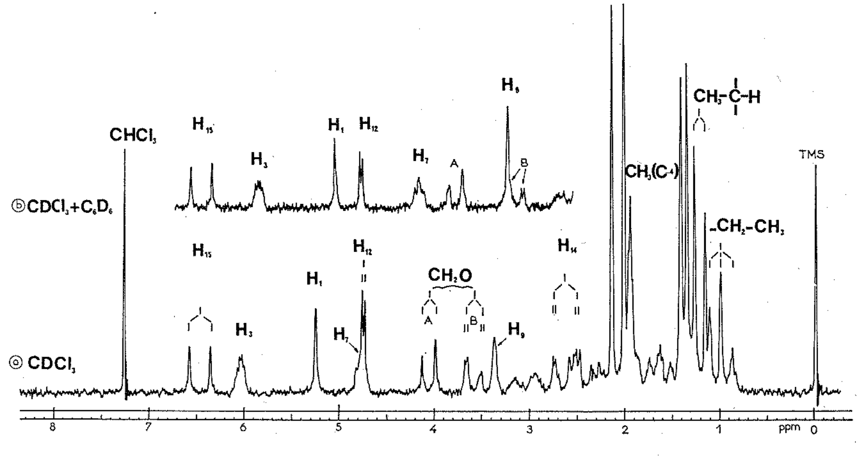


Fig. 1

L'ensemble de ces résultats suggère la structure (III *a*) pour la simalikalactone C, ce qui a été confirmé par les réactions suivantes : l'oxydation de la simalikalactone C (III *a*) par le réactif de Jones suivie de méthylation par le sulfate de méthyle conduit à la quassine (V) (identité des R_f en CCM, des spectres infrarouge et de RMN).

La *simalikalactone* D (IV), F 228-230°, $[\alpha]_D$ + 53° [D. C. (dioxanne) : $\Delta_{\varepsilon 315}$ = + 1,45], le quassinoïde prépondérant de *Quassia africana*, a pour formule brute $C_{25}H_{34}O_9$ (M^+ à *m/e* 478). Elle appartient au type de quassinoïdes qui possèdent un groupement α-cétol conjugué dans le cycle A, comme le montrent son spectre ultraviolet (λ_{max} 240 nm; log ε = 4,08) et son spectre de RMN [H_3 (multiplet) à 366 Hz; H_1 (singulet) à 251 Hz et méthyle vinylique (singulet élargi) à 117 Hz)].

La simalikalactone D (IV) comporte, en plus du méthyle vinylique, deux méthyles angulaires à 86 et 71 Hz, un méthyle secondaire à 72 Hz

(J = 7 Hz) et un groupement éthyle à 58 Hz (J = 7 Hz). Son spectre infrarouge montre, entre autres, des bandes à 3 450, 1 725, 1 700, 1 670 et 1 625 cm^{-1}. La simalikalactone D possède, en plus de la fonction δ-lactone, une fonction ester. La présence d'un acide en C-5 esterifiant l'hydroxyle en C-15 d'un quassinoïde en C-20 ressort de la formule brute de la

(I) Simalikalactone A (=Nigakilactone B)

(II) Simalikalactone B (= Picrasine B)

(III) Simalikalactone C
a : R=H
b : R=Ac

(V) R=O : Quassine

(VI) R=CH(OH) : Simalikahémiacétal (= Néoquassine)

(IV) Simalikalactone D

a : R=H ; R'=(OH, H)
b : R=Ac ; R'=(OH, H)
c : R=Ac ; R'=O

Fig. 2

simalikalactone D, de ses données de RMN et de la spectroscopie de masse. On observe, en effet, dans le spectre de RMN un doublet centré à 372 Hz (J = 13,5 Hz), caractéristique du proton H_{15} géminé avec un groupement acyle ([8]) et dans le spectre de masse on observe des pics à *m/e* 394 (M^+ -C_5H_8O), *m/e* 376 (M^+ -$C_5H_{10}O_2$) et à *m/e* 85 (C_5H_9O). La saponification de la simalikalactone D a effectivement permis d'isoler cet acide en C-5 qui a été identifié, sous forme de son ester méthylique, par chromatographie en phase vapeur, comme étant l'acide α-méthylbutyrique. L'identification de ce dernier rend compte de la présence du groupement éthyle et du méthyle secondaire de la simalikalactone D.

La simalikalactone D (IV *a*) possède trois hydroxyles dont deux sont facilement acétylables. L'acétylation conduit, en effet, au *diacétate* (IV *b*), $C_{29}H_{38}O_{11}$ (M^+ à *m/e* 562), F 282-285°, qui présente en infrarouge une bande OH. Comme dans le cas de plusieurs autres quassinoïdes ([8]), c'est l'hydroxyle β-axial en C-11 qui n'a pas été acétylé. Celui-ci peut être oxydé par le réactif de Jones conduisant au *céto-acétate* (IV *c*), $C_{29}H_{36}O_{11}$ (M^+ à *m/e* 560), F 241-244° dont le spectre de RMN (*fig.* 1, courbe *a*) est en bon accord avec la structure proposée. Il montre, entre autres, un système AB caractéristique (δ_A à 244 Hz et δ_B à 215 Hz) qui indique que le neuvième atome d'oxygène, dont les résultats exposés n'ont pas rendu compte, est engagé dans un groupement $-CH_2-O-$ formant un éther cyclique en position 8,13.

Des effets de solvant ($CDCl_3 + C_6D_6$) (*fig.* 1, courbe *b*) ont permis d'individualiser certains signaux superposés, en particulier le triplet dû au proton H_7 et le doublet attribuable au proton H_{12} qui est couplé à longue distance avec le proton H_{14}. Des expériences de double irradiation ont permis de confirmer la présence du système AB, de préciser plusieurs couplages et de déterminer la stéréochimie de ces composés.

L'ensemble des résultats conduit à proposer la structure (IV *a*) pour la simalikalactone D qui est ainsi l'α-méthylbutyryl-15 désoxy-14 brucéine D ([8]).

Le *simalikahemiacétal* A, $C_{22}H_{30}O_6$, a été identifié à la néoquassine (IV).

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) J. D. Connoly, K. Overton et J. Polonsky, Progress in *Phytochemistry*, Interscience Publishers, 2, 1970, p. 385.

(2) Nom vernaculaire voulant dire en langue Bakongo : « plus amer que tout ».

(3) T. Murae, T. Tsuyuki, T. Ikeda, T. Nishihama, S. Masuda et T. Takahashi, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1545.

(4) H. Hikino, T. Ohta et T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 1970, p. 219.

(5) B. Viala et J. Polonsky, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 410.

(6) Tous les spectres de RMN, ainsi que le découplage de spin ont été effectués à 60 Mc dans le $CDCl_3$ (sauf indication spéciale).

(7) R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 2054.

(8) J. Polonsky, Z. Baskevitch, A. Gaudemer et B. C. Das, *Experientia*, 23, 1967, p. 424.

Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique des équilibres d'ionisation et d'hydratation donnés par l'acide rhodizonique en solution aqueuse.*

Note (*) de MM. **Maurice-Bernard Fleury** et **Gérard Molle**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude cinétique effectuée par spectrophotométrie ultraviolette confirme que l'ionisation de l'acide rhodizonique AH_2, Aq est suivie d'une déshydratation :

$$\begin{array}{ccc} A^{2-}, Aq & \xrightarrow[\text{lent}]{k} & A^{2-} + Aq \\ \text{rapide} \Big\uparrow\Big\downarrow +H^{+} & & +H^{+} \Big\downarrow\Big\uparrow \text{rapide} \\ AH^{-}, Aq & \xleftarrow[\text{lent}]{k'} & AH^{-} + Aq \end{array}$$

Les spectres de l'entité fugace A^{2-}, Aq est décrit pour la première fois et les constantes de vitesse des étapes lentes sont données.

1. Description des spectres ultraviolets a l'équilibre; étude cinétique. — L'analyse des spectres ultraviolets des acides croconiques et rhodizonique (à l'équilibre) suggère que ces acides sont, en solution aqueuse, sous forme hydratée AH_2, Aq, alors que les ions A^{2-} sont déshydratés et très résonnants (structure aromatique) [(1), (2), (3)].

A pH 2,4, l'acide rhodizonique AH_2, Aq présente deux bandes à 235 ($\varepsilon = 5\,300$) et 323 nm ($\varepsilon = 10\,800$). Pour $2,4 < pH < 3,6$, ces deux bandes diminuent au profit d'une nouvelle bande à 370 nm, tous les spectres passant par trois points isobestiques situés à 246, 280 et 346 nm. Ce comportement doit correspondre à l'équilibre :

$$AH_2,\ Aq + H_2O \rightleftharpoons AH^-,\ Aq + H_3O^+.$$

Pour $3,6 < pH < 4,4$, on n'observe plus de points isobestiques et une bande apparaît à 485 nm, correspondant à une structure aromatique (A^{2-}). Pour $4,4 < pH < 6,5$, les spectres passent à nouveau par deux points isobestiques, ce qui signifie qu'il n'existe que deux espèces en solution, dont A^{2-}; l'équilibre apparent suivant interviendrait :

$$AH^-,\ Aq + H_2O \rightarrow A^{2-} + H_3O^+ + Aq$$

Si l'on considère l'évolution spectrophotométrique d'une solution de AH_2, Aq initialement à pH 2,0, puis ajustée à pH compris entre 4,0 et 5,6, on constate la diminution *instantanée* de la bande à 323 nm et l'apparition *lente* de la bande à 485 nm, spécifique de A^{2-}.

La cinétique de la réaction est déterminée par la *déshydratation* d'un ion, dont le spectre a été décrit, pour la première fois, à des intervalles de 5 nm, par extrapolation au temps t_0 du spectre en évolution. Le spectre extrapolé présente deux bandes à 258 ($\varepsilon_0 = 6\,400$) et 375 nm ($\varepsilon_0 = 11\,300$), très proches de celles données par le biion du composé de réduction RH_2 de l'acide croconique R, ce qui montre qu'il s'agit du biion hydraté A^{2-}, Aq.

$(RH_2)^{2-}$ A^{2-}, Aq

En suivant la diminution de ε 375 nm en fonction du temps, on montre que

$$-\frac{d\,|\,A^2,\,Aq\,|}{dt} = k_1\,|\,A^{2-},\,Aq\,|.$$

Les valeurs suivantes ont été obtenues à 20°C :

pH.............	3,95	4,17	4,42	4,59	4,88	5,05	5,34	5,81
$10^2 k_1$ (s^{-1}).......	1,82	1,40	1,02	0,99	0,95	0,97	1,13	1,55

Une seconde étude cinétique, effectuée en suivant l'augmentation de ε 485 nm, donne

$$\frac{d\,|\,A^{2-}\,|}{dt} = k_2\,|\,A^{2-}\,|\cdot$$

A un pH donné, compris entre 4,0 et 5,6, les valeurs trouvées pour k_1 et pour k_2 sont égales, et la même valeur de ε_e 485 est obtenue, *à l'équilibre* que l'on procède comme précédemment, en élevant le pH, ou en acidifiant une solution de A^{2-} initialement à pH 6,0 [mode opératoire de West ([4])]. Comme, d'autre part, les relations $\log(\varepsilon_e - \varepsilon_t) = f(t)$ déterminées à partir des valeurs croissantes et décroissantes de ε 485 nm sont linéaires, avec la même pente *mais des signes opposés*, on en déduit que les réactions observées sont équivalentes à deux réactions opposées d'ordre 1, avec $k_1 = k_2 = \overrightarrow{k} + \overleftarrow{k}$,

$$\begin{array}{ccc} A^{2-},\,Aq & \xrightarrow[\text{lent}]{\overrightarrow{k}} & A^{2-} + Aq \\ \text{rapide} \updownarrow +H^+ & & +H^+ \updownarrow \text{rapide} \\ AH^-,\,Aq & \xleftarrow[\text{lent}]{\overleftarrow{k}} & AH^- + Aq \end{array}$$

Dans le domaine où seules coexistent les formes AH^-, Aq et A^{2-}, la connaissance de leurs proportions permet de calculer les constantes élémentaires $\overrightarrow{k}$ et $\overleftarrow{k}$: à pH 4,4, $\overrightarrow{k} = \overleftarrow{k} = 0{,}51.10^{-2}\ s^{-1}$; à pH 4,80, $\overrightarrow{k} = 0{,}77.10^{-2}\ s^{-1}$ et $\overleftarrow{k} = 0{,}20.10^{-2}\ s^{-1}$.

2. DÉTERMINATION DU pK'_2 DE L'ÉQUILIBRE

$$AH^-, Aq + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+ + Aq.$$

La proportion de A^{2-}, z', est évaluée à 450 nm sur un épaulement de la bande à 485 nm : à pH > 4,4, tous les spectres passant par le point isobestique à 410 nm, les deux seules espèces présentes en solution sont AH^-, Aq et A^{2-}; $z' = 0$ pour $\varepsilon\, 450 = 0$ et $z' = 1$ pour $\varepsilon\, 450 = 20\,000$. La courbe 1 représente $z' = f(\text{pH})$.

Les spectres obtenus à pH > 4,4, pour $x = 0$ (x désignant la proportion de AH_2, Aq), donnent $\varepsilon\, 410 = 4\,000$ et $\varepsilon\, 323 = 4\,800$; pour $x = 0{,}5$, on obtient $\varepsilon\, 410 = 2\,000$ et $\varepsilon\, 323 = 8\,000$, on peut ainsi calculer $\varepsilon\, 323 = 11\,300$ pour $x = 1$, en l'absence des protonations de carbonyle qui interviennent à pH < 2,4.

Si y désigne la proportion de AH^-, Aq ($y = 1 - x - z'$), on obtient

$$pK'_2 = \text{pH} + \lg \frac{y}{z'}.$$

A 20°C, on trouve $pK'_2 = 4{,}35 \pm 0{,}05$.

3. DÉTERMINATION DES VALEURS DE pK_1 ET pK_2 DES ESPÈDES HYDRATÉES. — Si x, y et z désignent les proportions des espèces hydrateés ($x + y + z = 1$), au temps t_0, la relation suivante est vérifiée à 375 nm :

$$\frac{D}{c.e} = x\, \varepsilon_{AH_2, Aq} + y\, \varepsilon_{AH^-, Aq} + z\, \varepsilon_{A^{2-}\, Aq}.$$

Les proportions de x, y et z ont été obtenues sur ordinateur; elles permettent de proposer les valeurs suivantes; la courbe 2 représente $z = f(\text{pH})$:

$$pK_1\,(Aq) = 4{,}02 \pm 0{,}05,$$
$$pK_2\,(Aq) = 4{,}62 \pm 0{,}05.$$

4. ESSAI DE DÉTERMINATION DU pK_2 DE L'ÉQUILIBRE

$$AH^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+.$$

Pour essayer de déterminer le pK_2 de cet équilibre, on pose

$$\frac{|A^{2-}, Aq|.|H_3O^+|}{|AH^-, Aq|} = K_2\,(Aq); \qquad \frac{|A^{2-}|.|H_3O^+|}{|AH^-|} = K_2$$

et

$$AH^- + H_2O \underset{\overline{k}_d}{\overset{\overline{k}_h}{\rightleftharpoons}} AH^-, Aq \qquad \text{avec} \quad \overline{K}_h = \frac{\overline{k}_h}{\overline{k}_d}.$$

De ces relations, on tire

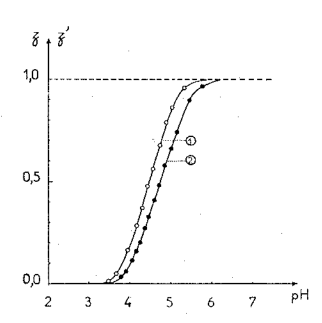
$$K_2 = K_2\,(Aq)\,\overline{K}_h\,\frac{|A^{2-}|}{|A^{2-}, Aq|} = K_2\,(Aq)\,\overline{K}_h\,\frac{z'}{z}.$$

Les courbes 1 et 2 donnent les valeurs de z' et de z pour $3,5 < \mathrm{pH} < 6,0$. A pH 4,4 par exemple :

$$z' = 0,50 \quad \text{et} \quad z = 0,32;$$

$$K_2 = 2,4.10^{-5}\,\overline{K}_h \times 1,56 = 3,75.10^{-5}\,\overline{K}_h.$$

Ainsi, la connaissance de $\overline{K}_h$ permettrait de calculer K_2. Mais, si $\bar{k}_h$ est connu $\left(\bar{k}_h = \overleftarrow{k}\right.$ déterminé dans l'étude cinétique des deux réactions opposées d'ordre $\left.1\right)$, k_d est inconnu $\left(\overrightarrow{k}\right.$ concerne l'espèce A^{2-}, Aq et



non AH^-, Aq$\left.\right)$. On ne peut donc évaluer $\overline{K}_h = \overrightarrow{k}_h/k_d$; mais il faut remarquer que, si l'espèce AH^- n'existe pas dans les solutions *à l'équilibre*, cela implique que $\overline{K}_h$ soit grand. Dans ces conditions, K_2 sera d'autant supérieur à K_2, Aq que $\overline{K}_h$ sera élevé, ce qui est conforme au fait que l'acidité des formes déshydratées aromatiques, est supérieure à l'acidité des formes hydratées, moins résonantes. (Pour $\overline{K}_h = 100$, on aurait $K_2 = 3,75.10^{-3}$; $pK_2 = 2,43$.)

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) P. Souchay et M. B. Fleury, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 737.
(2) M. Washino, K. Yamada et Y. Kurita, *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 31, 1958, p. 552.
(3) R. West et J. Niu, *Nonbenzenoïd Aromatic compounds*, J. Snyder Ed., Volume I, Academic Press, Inc., New-York, N. Y., 1969, p. 312.
(4) E. Patton et R. West, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 2522.

Laboratoire
de Chimie physique organique,
Faculté des Sciences
de Rouen,
boulevard de Broglie,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractère particulier de l'adsorption du dioxyde de carbone sur une zéolithe synthétique.* Note (*) de M. **Michel Roques** et Mme **Marthe Bastick**, présentée par M. Maurice Letort.

On met en évidence deux types d'adsorption successifs nettement distincts du dioxyde de carbone sur un tamis 4 A à des températures de l'ordre de — 78°C. Jusqu'à 6 molécules adsorbées par cavité, la fixation est pratiquement irréversible, la chaleur d'adsorption calculée est de l'ordre de 19 kcal.mole^{-1}. Au-delà, le phénomène est réversible; la chaleur isostérique reste voisine de 10 kcal.mole^{-1}. Une courbe caractéristique du potentiel d'adsorption en fonction du volume de la phase adsorbée n'existe que pour la seconde fraction de gaz fixé.

L'adsorption du dioxyde de carbone sur les zéolithes synthétiques est généralement étudiée pour des raisons d'intérêt pratique, à des pressions comprises entre 1 et 760 Torr et à des températures voisines de celle du point critique [(1), (2), (3)]. Cependant, les sites les plus actifs de l'adsorbant

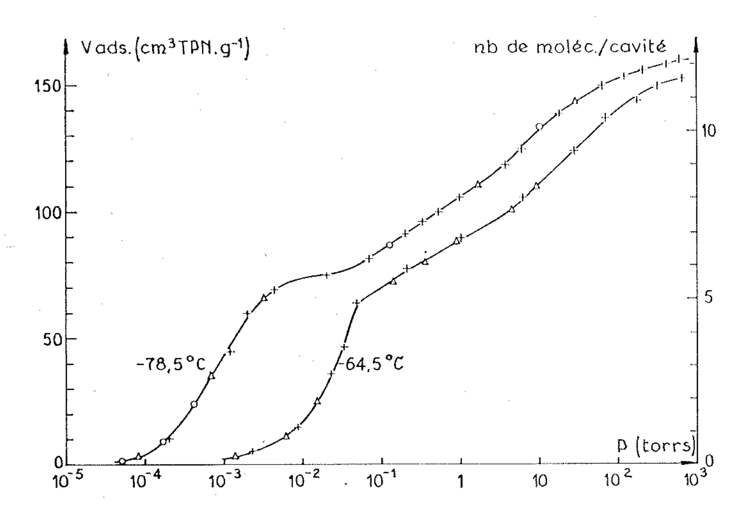


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption du CO_2 sur zéolithe 4 A.

sont saturés dès les très basses pressions; par ailleurs, le remplissage maximal des cavités ne peut être mis en évidence que pour les basses températures. Aussi, nous-a-t-il semblé intéressant de tracer à partir de 10^{-4} Torr des isothermes complètes, malgré les difficultés dues à une cinétique lente : les temps d'équilibre sont normalement de plusieurs heures et peuvent dépasser 24 h pour les basses pressions.

L'adsorbat est un tamis « Linde » 4 A en poudre, dégazé à 300°C pendant 24 h, sous 10^{-5} Torr. Les points expérimentaux corrigés de l'effet d'effusion thermique ([4]) correspondent à plusieurs essais différents. On ne constate pas d'inaccessibilité de la texture due à la diffusion activée [([5]), ([6])]. Les isobares ont une allure normale, de même que les courbes cinétiques d'adsorption; nous avons donc conclu à l'absence de pseudoéquilibres.

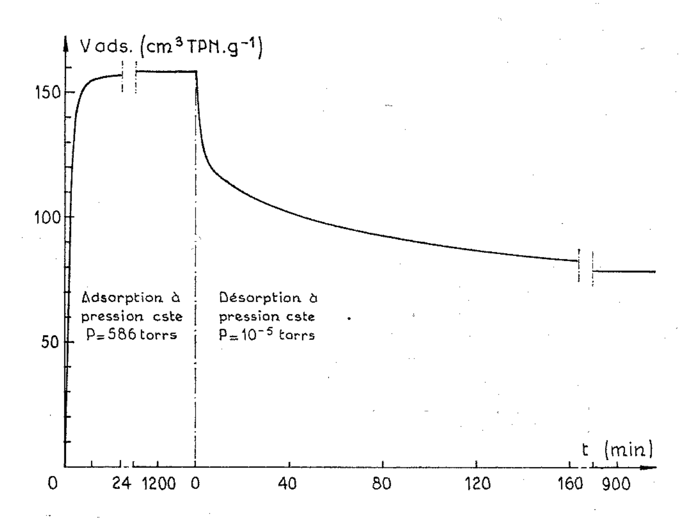


Fig. 2. — Cinétiques d'adsorption et de désorption du CO_2 sur zéolithe 4 A à — 78,5°C.

L'isotherme tracée à — 78,5°C (*fig.* 1) présente jusqu'à 6 molécules adsorbées par cavité, une première partie nettement différente du reste. Ce caractère double de l'adsorption que nous avions déjà observé sur la zéolithe 4 A en granulé ([5]), se retrouve dans les cinétiques de l'adsorption et de la désorption. En effet, la courbe thermogravimétrique (*fig.* 2) montre l'existence d'une adsorption réversible qui suit la fixation pratiquement irréversible d'une première quantité de gaz (79 $cm^3.g^{-1}$ T. P. N. environ); le palier atteint est stable même après 15 h de dégazage sous 10^{-5} Torr.

Le tracé d'une seconde isotherme à — 64,5°C (*fig.* 1) présente les mêmes caractéristiques. Nous avons utilisé la relation de Clapeyron pour calculer à partir des deux courbes ainsi obtenues, la chaleur isostérique d'adsorption à la température moyenne de — 72°C; les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Nombre de molécules adsorbées par cavité										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Q_{isost} (kcal.mole^{-1}) (— 72°C).......	19,6	19,7	19,2	18,1	17	10,8	10,8	10,8	10,0	9,3	9,9

Comme on pouvait s'y attendre on distingue deux groupes de valeurs correspondant à deux modes de fixation. Bien que dans la première partie de l'isotherme qui correspond à un phénomène pratiquement irréversible, le mode de calcul puisse être discuté, on remarque que les chaleurs obtenues restent approximativement constantes et relativement élevées; ce qui confirme une forte interaction du gaz avec le solide; comme pour les tamis X le champ électrique est élevé au voisinage des cations ([7]), il en résulte

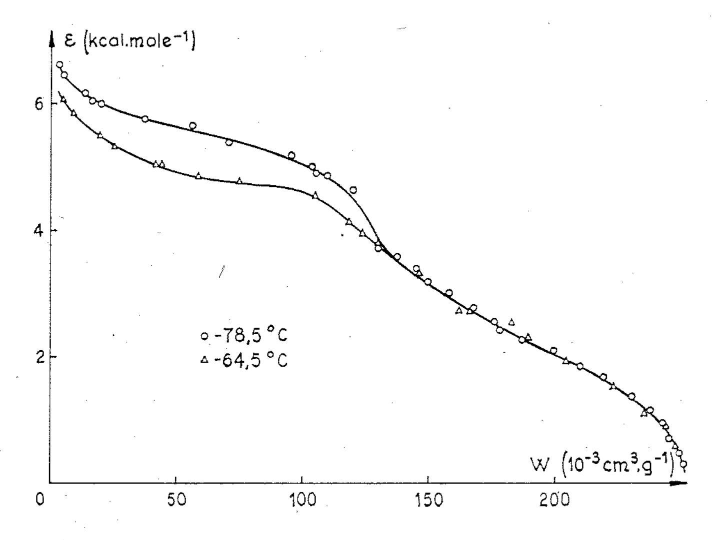


Fig. 3. — Variations du potentiel d'adsorption en fonction du volume de la phase adsorbée.

une énergie de polarisation et une interaction quadrupolaire importantes. Dans la deuxième partie, les énergies d'adsorption qui restent voisines de 10 kcal.mole^{-1}, sont du même ordre de grandeur que celles que l'on rencontre habituellement pour l'adsorption physique et la mobilité s'accroît notablement.

Dans le domaine de la température ambiante, différents auteurs ont décrit les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sur des zéolithes à l'aide de diverses théories notamment celle de Dubinin, Kaganer, Raduskevitch (D. K. R.) ([8]) et plus récemment celle de Cohen ([9]) ainsi que celles de Kiselev ([2]) et de Barrer ([2]). Les deux premières qui tendent à une certaine universalité reposent sur l'existence d'une courbe caractéristique $W = f(\varepsilon)$ où W désigne le volume occupé par la phase adsorbée et $\varepsilon = RT \text{ Log } (P_0/P)$ le potentiel d'adsorption. Les courbes de la figure 3 ont été obtenues en prenant pour les pressions de vapeur saturante P_0 et pour les masses volumiques de la phase adsorbée, les valeurs extrapolées correspondant à

l'état liquide ([10]). On observe l'existence d'une courbe caractéristique pour W supérieur à 130.10^{-3} $cm^3.g^{-1}$ ce qui correspond également à environ 6 molécules fixées par cavité. Pour des valeurs inférieures il n'y a plus de courbe caractéristique. On trouve des résultats analogues si l'on effectue les calculs en prenant comme grandeurs caractéristiques pour la phase adsorbée celles de l'état solide. Le mode de fixation des premières molécules ne correspond pas aux hypothèses de la théorie D. K. R. et son application doit être restreinte au domaine où il existe une courbe caractéristique $W = f(\varepsilon)$. On explique ainsi que les transformées des isothermes complètes présentent deux portions rectilignes ([5]).

En conclusion, l'étude des isothermes d'adsorption, des cinétiques d'adsorption et de désorption, des variations des chaleurs isostériques et des potentiels d'adsorption, conduit à envisager deux modes de fixation du dioxyde de carbone à — 78,5°C sur un tamis « Linde » 4 A. Dans chaque cavité, 6 molécules sont retenues selon un processus fortement énergétique et pratiquement irréversible, tandis que pour les autres molécules, les interactions deviennent plus faibles et l'adsorption réversible.

(*) Séance du 9 août 1971.

(1) R. M. Barrer et R. M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 948.
(2) R. M. Barrer et B. Coughlan, *Molecular Sieves*, Pub. Soc. Chem. Ind., Londres, 1968, p. 233-251.
(3) A. Cointot, J. Cruchaudet et M. H. Simonot-Grange, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1220.
(4) T. Takaishi et Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 2503.
(5) M. Roques et M. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1252.
(6) M. Roques, J. Weber et M. Bastick, *3rd Conf. on Ind. Carbon and Graphite*, Pub. Soc. Chem. Ind., Londres, 1971, p. 226-229.
(7) E. Dempsey, *Molecular Sieves*, Pub. Soc. of Chem. Ind., Londres, 1968, p. 293.
(8) B. P. Bering, M. H. Dubinin et V. V. Serpinski, *J. Colloid Interface Science*, 21, 1966, p. 378.
(9) J. L. Ginoux et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 879.
(10) Landolt et Bornstein, 6 Auflagen, II Band, 2 Teil, p. 59; IV Band, 2 Teil, p. 659.

École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques,
Laboratoire de Physicochimie industrielle,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination électrochimique des propriétés basiques d'organomagnésiens chlorés dissymétriques en solution dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Claude Chevrot**, **Jean Claude Folest**, **Michel Troupel** et **Jacques Périchon**, transmise par M. Georges Champetier.

Des mesures de potentiel à courant nul d'électrodes à hydrogène permettent de caractériser quantitativement les propriétés basiques d'organomagnésiens chlorés dissymétriques en solution dans le tétrahydrofuranne. D'autre part, on montre que pour les chlorures d'isopropyl et de tertiobutylmagnésium l'oxydation du magnésien est plus facile que l'oxydation de l'hydrogène en présence de ces magnésiens.

Des mesures de potentiel à courant nul d'électrodes à hydrogène ont précédemment permis de déterminer dans le tétrahydrofuranne (THF), rendu conducteur par le tétraphénylborure de sodium, les propriétés d'échange de protons d'un certain nombre de systèmes acide-base, dans lesquels l'acide du système est plus faible que l'eau solvatée [1]. De telles mesures ont été ici appliquées à la détermination des propriétés basiques d'organomagnésiens dissymétriques en solution dans le THF. Le THF est en effet un solvant de choix pour les organomagnésiens, puisqu'il est possible d'y constituer des solutions plusieurs fois molaires de ces composés. Même en solution concentrée, les organomagnésiens existent dans le THF sous forme monomère [2].

Ces solutions sont très conductrices du courant électrique, bien que la nature des espèces ioniques responsables de cette conductivité soit encore mal connue, et il est possible d'y effectuer des mesures électrochimiques sans adjonction d'électrolytes indifférents [3]. On peut admettre que le comportement basique des solutions d'organomagnésiens provient de l'existence du carbanion R^-, plus ou moins complexé par les cations Mg^{2+} ou MgX^+. A l'appui de ceci, il est bien connu que les composés de Grignard réagissent sur les composés à hydrogène mobile, selon la réaction globale

$$RMgX + AH \rightarrow RH + MgXA.$$

Nous avons précisé ce comportement basique d'organomagnésiens chlorés RMgCl en étudiant les propriétés oxydoréductrices du système H^+/H_2 à des électrodes de platine platiné plongeant dans des solutions dans le THF de ces magnésiens [1]. Ces solutions contenaient 6.10^{-1} M en RMgCl et étaient surmontées d'une atmosphère sèche d'argon ou du mélange argon-hydrogène à pression partielle variable de l'hydrogène. Toutes les mesures de potentiel ont été rapportées au système de référence $Ag\downarrow/AgClO_4$ (10^{-1} M) dans le THF.

La figure 1 représente les courbes intensité-potentiel à des électrodes de platine platiné de solutions de CH_3MgCl [4]. On note sur la courbe *a*, tracée en l'absence d'hydrogène, un mur d'oxydation correspondant à l'oxydation électrochimique de CH_3MgCl. Sur les autres courbes, *b* et *c*, tracées en présence d'hydrogène à deux pressions partielles, on remarque une vague d'oxydation dont la hauteur du palier de diffusion est sensiblement proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène dans le mélange

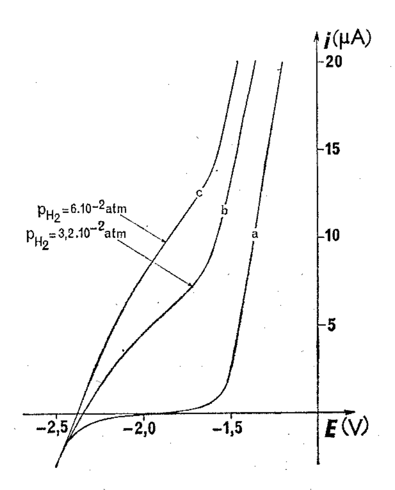


Fig. 1. — Courbes intensité potentiel d'oxydoréduction à des électrodes de platine platiné de solutions de CH_3MgCl 6.10^{-1} M dans le THF.

(*a*) en l'absence d'H_2 au-dessus de la solution;
(*b*) pression partielle en H_2 au-dessus de la solution $3{,}2.10^{-2}$ atm;
(*c*) pression partielle en H_2 au-dessus de la solution 6.10^{-2} atm.

gazeux. On peut attribuer cette vague à l'oxydation de l'hydrogène en présence du magnésien RMgCl. Elle est donc caractéristique des propriétés basiques de ce composé.

Des courbes analogues ont été obtenues avec des solutions de CH_3CH_2MgCl, $CH_3(CH_2)_3MgCl$ et de C_6H_5MgCl.

En ce qui concerne les solutions de $(CH_3)_2CHMgCl$ et de $(CH_3)_3CMgCl$, beaucoup plus facilement oxydables par voie électrochimique [4] on ne constate aucune différence entre les courbes intensité-potentiel à des électrodes de platine platiné, en absence et en présence d'hydrogène, quelle que soit la pression partielle d'hydrogène au-dessus de la solution.

Pour ces deux composés, on peut donc penser que les propriétés réductrices de l'hydrogène sont masquées par les propriétés réductrices de l'organomagnésien lui-même.

Dans le but de définir quantitativement les propriétés basiques de ces quatre organomagnésiens, nous avons réalisé des titrages de leurs solutions dans le THF par des réactifs acides tels que l'eau ou le *n*-butanol en suivant la variation du potentiel à courant nul ou à intensité constante d'électrodes à hydrogène plongeant dans les solutions.

La figure 2 représente les relevés potentiométriques obtenus lors du titrage d'une solution de CH_3MgCl par le *n*-butanol-1. Le palier de potentiel

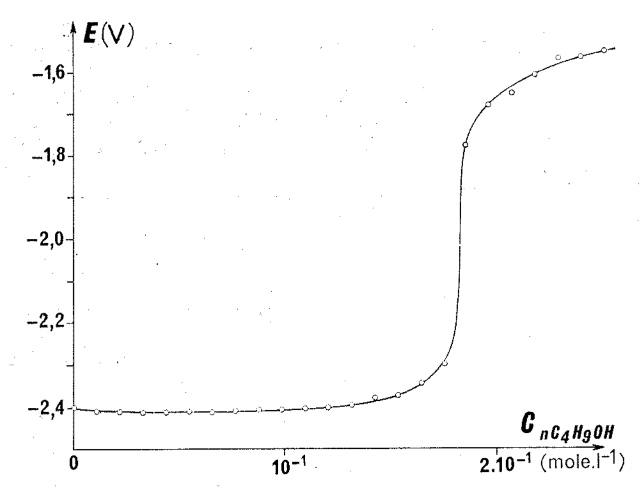


Fig. 2. — Variations du potentiel à courant nul d'une électrode à hydrogène lors du titrage d'une solution de CH_3MgCl dans le THF par le *n*-butanol-1.

situé à — 2,4 V est caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du système H^+/H_2 en présence de CH_3MgCl, alors que celui situé à — 1,5 V correspond aux propriétés rédox de ce même système en présence de $(CH_3-(CH_2)_2-CH_2O)_2Mg$ ou de $CH_3-(CH_2)_2-CH_2OMgCl$.

Des relevés potentiométriques d'allure générale identique ont été obtenus lors du titrage des trois autres organomagnésiens. La valeur du potentiel de demi-neutralisation traduite en unité pH (pH 1/2), en prenant comme valeur origine pour cette grandeur celle introduite par étude du comportement de l'acide perchlorique en milieu THF [5], permet de donner un classement quantitatif de la basicité de ces composés

$$CH_3MgCl\ (pH_{1/2} = 30) > C_2H_5MgCl\ (pH_{1/2} = 27) > CH_3-(CH_2)_3MgCl\ (pH_{1/2} = 23),$$
$$C_6H_5MgCl\ (pH_{1/2} = 23) > CH_3-(CH_2)_2OMgCl \quad \text{ou} \quad (CH_3-(CH_2)_2CH_2O)\,Mg$$
$$(pH_{1/2} = 15).$$

A titre de comparaison le pH d'une solution dans le THF d'eau 10^{-2} M en présence de $Mg(OH)_2$ précipité est de 11.

Il faut noter que ces valeurs de pH, ainsi que les valeurs de potentiel de demi-vague, restent inchangées, si on ajoute aux solutions des quantités importantes (2.10^{-1} M) de perchlorate de lithium ou de tétrabutylammonium. Ce fait laisse à penser que les carbanions R^- sont beaucoup plus associés aux cations Mg^{2+} ou MgX^+ qu'aux cations Li^+ et NBu_4^+ et en outre que les solutions de RMgCl dans le THF sont pratiquement tamponnées en espèces cationiques.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) C. Chevrot et J. Périchon, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1269 et 267, série C, 1968, p. 456.

(2) F. W. Walker et E. C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3845.

(3) United States Patent Office n° 3.520, 780 (cl. 204-3, C 23 *b*), 1970.

(4) C. Chevrot, M. Troupel, J. C. Folest et J. Périchon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 493.

(5) J. Périchon et R. Buvet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1965, p. 3255.

Laboratoire d'Énergétique électrochimique associé au C. N. R. S., de l'Université Paris VI, École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mécanisme d'élimination des lacunes de dézincification dans les alliages* Al-Zn *à* 11 % *de zinc, dézincifiés et trempés sous vide.* Note (*) de Mme **Françoise Jonard-Guérin**, MM. **Michel Perrin** et **Gilbert Frade**, présentée par M. Georges Chaudron.

La dézincification des alliages Al-Zn introduit des lacunes en sursaturation dans les échantillons à cause d'un effet Kirkendall important. Nous avons montré ([1]) que ces lacunes en sursaturation sont en partie responsables des modifications structurales observées sur les échantillons dézincifiés; en effet, elles s'éliminent principalement sur les dislocations qu'elles font monter et se multiplier par un mécanisme du type Bardeen et Herring; elles peuvent aussi coalescer en boucles mais jamais en pores contrairement au cas des laitons α ([2]). Dans cette étude, les conditions expérimentales étaient telles que les phénomènes consécutifs à la dézincification pouvaient évoluer au cours du refroidissement qui était relativement lent (de l'ordre de 100°C/mn).

Nous avons donc mis au point un appareillage permettant un refroidissement rapide sous vide afin, d'une part d'essayer de conserver les structures réelles de désincification obtenues à haute tempéature et d'autre part, d'observer l'influence de la sursaturation en lacunes consécutive aux traitements d'évaporation, sur le processus ultérieur de durcissement structural de ces alliages.

Pour cela, nous avons préparé des échantillons recristallisés de 3/10 de millimètre d'épaisseur; les éprouvettes, posées sur un porte-échantillon à circulation d'eau, sont dézincifiées sous vide dynamique de 2.10^{-6} Torr. Les traitements d'évaporation réalisés généralement à 500°C, donc dans le domaine de solution solide, sont suivis d'un refroidissement rapide de l'ordre de 200°C/s. Après ces traitements, les échantillons sont amincis par polissage électrolytique pour permettre leur examen au microscope électronique.

Afin d'avoir un état de référence de trempe sans dézincification, nous avons observé des échantillons traités à l'air à 500°C puis refroidis à l'aide du porte-échantillon à circulation d'eau. Les lames présentent divers défauts (*fig.* 1) dont des boucles de dislocations qui sont caractéristiques de l'état trempé; ces boucles sont prismatiques et ont un diamètre moyen de 150 Å; en plus de ces boucles, nous observons dans la matrice des zones de Guinier-Preston dont les dimensions sont de l'ordre de 80 Å.

Sur les échantillons dézincifiés et trempés, nous retrouvons, après les premières heures du traitement d'évaporation, un aspect comparable à celui des échantillons non dézincifiés mais trempés : les lames présentent des boucles et une fine pré-précipitation; cependant, nous devons noter que les boucles ne sont pas aussi nombreuses et deviennent rares au-delà

d'une perte de poids en zinc de 8 %. La pré-précipitation elle aussi se modifie dans le sens d'une croissance de la dimension moyenne des zones et nous remarquons également l'apparition de quelques dislocations.

Pour des traitement d'évaporation plus longs, la pré-précipitation devient plus importante; les zones atteignent un diamètre de l'ordre de 150 Å pour une perte de poids en zinc d'environ 30 % (*fig.* 2). D'autre part, les dislocations sont plus nombreuses et nous remarquons également la présence de quelques boucles à leur voisinage (*fig.* 3).

Lorsque la dézincification est plus importante, les dislocations ont tendance à se réorganiser (*fig.* 4) et à donner naissance à une polygonisation tandis que l'aspect granulaire des lames, dû à la pré-précipitation, s'estompe.

Au-delà d'une perte de zinc totale de 70 % de la teneur initiale, les lames présentent un aspect comparable à celui d'échantillons d'aluminium trempé ou déformé, c'est-à-dire qu'il n'y a plus formation de zones.

Il résulte de ces observations, d'une part qu'une partie des lacunes en sursaturation s'élimine sur les dislocations comme nous l'avons déjà montré antérieurement, ou coalescent en boucles; cependant, la densité de dislocations observée est plus faible que dans le cas d'alliages refroidis lentement. Il semble donc qu'une partie des lacunes s'élimine sur les dislocations au cours du refroidissement lent en favorisant leur multiplication. D'autre part, lorsqu'on compare sur le plan structural le phénomène de vieillissement des échantillons trempés et des éprouvettes dézincifiées et trempées, la cinétique de vieillissement à l'ambiante est accélérée par la dézincification. Une partie des lacunes en sursaturation s'associe aux atomes de zinc en favorisant la croissance plus rapide des zones de Guinier-Preston.

Afin de voir si certaines lacunes de dézincification ne sont pas piégées sous forme d'autres défauts et pouvoir également comparer le processus de vieillissement à celui des éprouvettes non soumises à des traitements d'évaporation, nous avons effectué des revenus sur des échantillons,

Explication de la Planche

Fig. 1. — Aspect micrographique d'un échantillon d'Al-Zn traité 1 h à 500°C et trempé à l'ambiante à une vitesse de 200°C/s (G × 25 000).

Fig. 2. — Aspect micrographique des zones de Guinier-Preston dans un échantillon dézincifié de 30 % et trempé à l'ambiante (G × 40 000).

Fig. 3. — Aspect de l'évolution de la structure de dézincification après un traitement d'évaporation de 5 h à 500°C et une trempe à l'ambiante (G × 58 000).

Fig. 4. — Micrographie électronique présentant un aspect de la réorganisation des dislocations sur un échantillon dézincifié 15 h à 500°C et trempé à l'ambiante (G × 12 000).

dézincifiés et trempés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Des traitements isothermes ont été réalisés à des températures comprises entre 50 et 150°C, pendant des temps variant de 30 mn à 24 h.

Nous avons observé une croissance sensible de la taille des zones ainsi que l'accélération de la multiplication et de la réorganisation des dislocations; ainsi, les zones qui avaient un diamètre de l'ordre de 100 Å pour une dézincification de 10 % suivie d'une trempe, atteignent une taille d'environ 140 Å par suite d'un revenu de 5 h à 50°C.

Lorsque le traitement est effectué à plus haute température (100°C), la pré-précipitation observée auparavant dans la matrice disparaît par réversion; d'autre part, les dislocations se réorganisent assez rapidement pour former des sous-joints. En outre, nous avons constaté dans certains cas l'apparition de dislocations en hélice ainsi que la formation de boucles de lacunes et de dislocations dans des régions ne présentant pas initialement ces défauts.

Tous ces résultats montrent, d'une part, qu'au cours de la dézincification, les lacunes en sursaturation s'éliminent sur les dislocations qu'elles font monter et se multiplier par un mécanisme du type Bardeen et Herring, rendu plus favorable dans l'alliage étudié par la valeur élevée de l'énergie de défaut d'empilement. D'autre part, si l'on refroidit brutalement les échantillons dézincifiés, les lacunes retenues par la trempe peuvent coalescer en boucles et accélérer aussi le mécanisme de vieillissement en facilitant la diffusion du zinc. Cependant, l'énergie de liaison lacune-atome de soluté, relativement faible dans l'alliage initial ([3]), augmente au cours de la dézincification puisque la teneur en zinc diminue ([4]); ceci permet d'expliquer la raison pour laquelle la densité de boucles observée dans des échantillons trempés et peu dézincifiés, diminue lorsque la dézincification se poursuit, les lacunes s'associant plus facilement aux atomes de zinc. Néanmoins, lorsque les atomes de zinc deviennent de moins en moins nombreux, pour piéger les lacunes, c'est-à-dire pour des taux de dézincification élevés, on doit retrouver un état comparable aux échantillons faiblement dézincifiés avec des boucles de lacunes; c'est ce que nous avons observé réellement sur un échantillon dézincifié à 80 % et trempé, ce qui justifie l'hypothèse précédemment émise.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

([1]) Mme F. JONARD-GUÉRIN, G. FRADE et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 124.

([2]) G. FRADE, *Thèse*, Paris, 1968.

([3]) C. PANSERI et T. FEDERIGHI, *Acta Met.*, 4, 1960, p. 217.

([4]) JIN ICHI TAKAMURA dans *Lattice Defects in Quenched Metals*, Conférence internationale à Argonne (15-17 juin 1964), éditée par Academic Press, New-York and London, 1965, p. 521.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78,
Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris,
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e.

MÉTALLURGIE. — *Déformabilité des inclusions dans les aciers contenant du soufre et du tellure.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Brunet**, **Jacques Frey**, **Jean Bellot** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

La morphologie des inclusions de sulfures dans les aciers à usinabilité améliorée conditionne plusieurs propriétés, en particulier les propriétés mécaniques en travers et, selon certains auteurs [(1), (2)], l'usinabilité du matériau. La morphologie globulaire serait, dans les deux cas, la plus favorable; elle a été invoquée pour expliquer l'amélioration de l'usinabilité due à des additions de sélénium ou de tellure dans les aciers au soufre.

Des plaquettes d'alliages de section rectangulaire 30×3 mm² sont laminées avec un taux de réduction de 3 à des températures de 20, 800, 1050 et 1300°C; une trempe à l'eau effectuée immédiatement après le laminage permet d'éviter toute globularisation d'origine thermique.

Les inclusions, dans l'état brut de coulée, sont sensiblement sphériques; après déformation, nous les assimilons à des ellipsoïdes et nous mesurons :

b, grand axe et a, petit axe dans le plan de laminage;

c, grand axe dans le plan transversal.

A partir de la théorie de Rudnik (3), nous avons établi que la déformation intégrée correspondant au passage de la sphère à l'ellipsoïde dans le cas du laminage d'un produit plat est donnée par la relation :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{3}(\text{Log}\,\lambda + \text{Log}\,\delta), \qquad \text{avec} \quad \lambda = \frac{b}{a} \qquad \text{et} \qquad \delta = \frac{b}{c}.$$

La déformation de la matrice est évidemment donnée par la relation $\varepsilon_m = \text{Log}\,(S_0/S) = \text{Log}\,h$ (S_0, section initiale et S, section finale de l'éprouvette).

L'aptitude à la déformation des inclusions par rapport à celle de la matrice peut donc être caractérisée par l'indice de déformabilité :

$$\nu = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_m} = \frac{\text{Log}\,\lambda + \text{Log}\,\delta}{3\,\text{Log}\,h}.$$

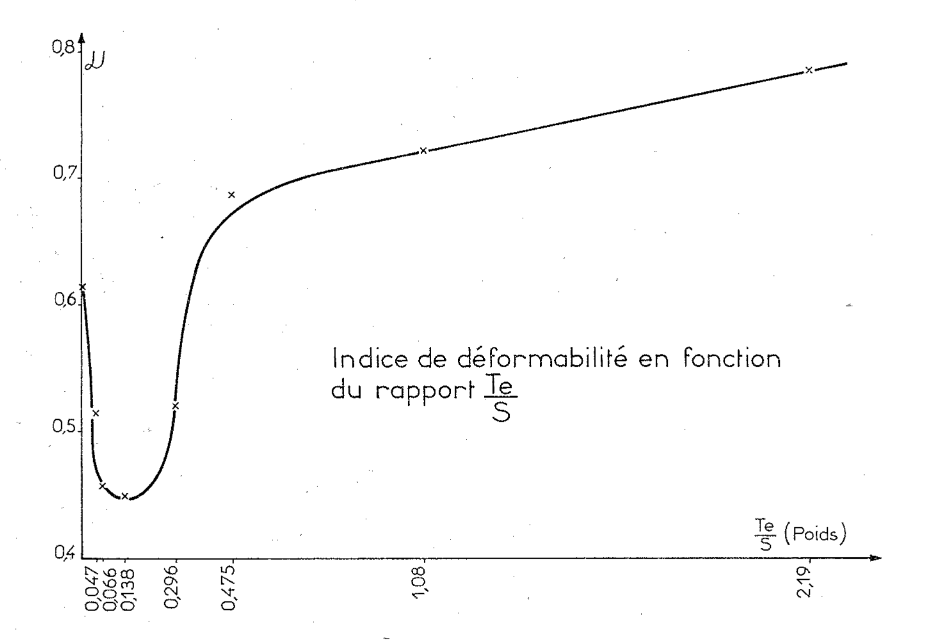
On a étudié la distribution de ces grandeurs en mesurant, sur chaque alliage, 300 inclusions. Un test du χ^2 montre que la distribution est normale lorsque la déformation est importante et qu'elle peut donc être caractérisée par sa moyenne et son écart type. Par contre, pour de faibles déformations, les histogrammes présentent une première classe de population très dense avec une distribution qui s'écarte davantage de la normalité.

Rappelons tout d'abord brièvement la composition des inclusions dans ces aciers (4) :

— En l'absence de tellure, on rencontre deux types d'inclusions : les plus nombreuses sont d'apparence monophasée et ont pour formule

(Mn, Fe) $S_{1,20}$. Les plus rares sont biphasées : une phase silicate entoure la phase sulfure;

— dans les aciers au tellure, la proportion d'inclusions du second type croît avec la teneur en tellure. Autour d'une partie centrale constituée d'une phase sulfure, existe une zone formée d'une phase « tellurure » qui



correspond au composé Mn Te ou à l'eutectique Mn S-Mn Te souvent associée à une phase silicate.

L'étude de la déformabilité de ces diverses inclusions permet de dégager les remarques suivantes :

— les sulfures monophasés (non associés aux silicates ou aux tellurures) ont une déformabilité qui croît avec la température jusqu'à 1050°C puis qui diminue ensuite très sensiblement entre 1050 et 1300°C;

— les silicates ont un comportement inverse de celui des sulfures. Pratiquement indéformables depuis la température ordinaire jusqu'à une température comprise entre 800 et 1100°C ils atteignent brutalement une déformabilité voisine de celle de la matrice aux températures plus élevées. Les sulfures se déforment beaucoup plus que les silicates aux températures moyennes. C'est l'inverse qui se produit aux températures élevées;

— les sulfures associés à une phase tellurure ont, contrairement aux sulfures monophasés, une déformabilité qui diminue lorsque la température croît entre 20 et 800°C. Au-delà, c'est-à-dire dès la fusion de

l'eutectique Mn S-Mn Te, la décroissance est moins rapide mais l'indice atteint finalement une valeur assez basse à 1300°C ($\nu = 0{,}4$) inférieure à celle des sulfures à la même température;

— la déformabilité des sulfures varie en fonction de la teneur en tellure comme le montre le diagramme de la figure. Elle commence à décroître, puis augmente lorsque le sulfure est enrobé dans une quantité suffisante de phase tellurure.

La quantité de tellure en substitution dans le sulfure ne modifie pas sensiblement les propriétés plastiques de celui-ci (en particulier la dureté est pratiquement identique); elle conduit, pour de faibles valeurs du rapport Te/S à l'existence d'une zone riche en tellure à l'interface matrice-inclusion même lorsque celle-ci a un aspect monophasé. Ce mince film, riche en tellure, peut être mis en évidence par analyse à la microsonde.

La courbe à minimum de la figure suggère que deux effets antagonistes interviennent dans le mécanisme de déformation des inclusions pendant le laminage :

— tant que le film de tellurure disposé à l'interface matrice-inclusion est mince, il contrôle les forces de frottement à la manière d'un lubrifiant inséré entre deux surfaces frottantes. Puisque nous savons que ce film est très plastique et même liquide, les forces de frottement sont faibles et le sulfure, dont la déformabilité intrinsèque est limitée, est peu entraîné par l'écoulement plastique de la matrice;

— lorsque la quantité de silicate et de tellurure augmente (au-delà de Te/S = 0,15) les phases liquides enrobent progressivement l'inclusion centrale, si bien que celle-ci est soumise à une pression hydrostatique, c'est-à-dire à un système de contraintes multiaxiales. On sait que ce mode de sollicitation améliore considérablement la déformabilité puisqu'il est utilisé dans le filage de matériaux qui présentent une mauvaise forgeabilité. L'indice de déformabilité du sulfure croît avec le rapport Te/S pour se stabiliser à un niveau élevé lorsque l'effet de pression hydrostatique maximal est atteint grâce à une quantité suffisante de phase liquide.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) T. Gladman et F. B. Pickering, *Steel and Coal*, 21, décembre 1962, p. 1178-1187.
(2) G. J. Marston et J. D. Murray, *J. I. S. I.*, juin 1970, p. 568-575.
(3) T. Malkiewicz et S. Rudnik, *J. I. S. I.*, 201, 1963, p. 33-38.
(4) J. Frey, J. Bellot et M. Gantois, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 918.

J.-C. B. et J. B. :
Centre de Recherches de la Société Nouvelle des Aciéries de Pompey;
J. F. et M. G. :
Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. sous le n° 159, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

MÉTALLURGIE. — *Étude de l'anomalie à basse température de l'alliage fer-cobalt équiatomique.* Note (*) de MM. **Jean-Bernard Guillot**, **Jacques Lévy** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'anomalie à basse température des alliages fer-cobalt a été mise en évidence par dilatométrie et par mesures de dureté. L'étude de l'influence des traitements thermiques sur cette anomalie conduit à une interprétation fondée sur le fait que les teneurs en lacunes de cet alliage peuvent être très importantes, la structure lacunaire évoluant avec le temps lors d'un maintien isotherme ou au cours d'un refroidissement rapide par trempe.

Les courbes de variation, en fonction de la température, de la chaleur spécifique des alliages fer-cobalt dont les teneurs en cobalt sont comprises entre 30 et 60 at. % présentent deux maximums [1]. L'un d'eux, très accusé, accompagne la transformation ordre-désordre de l'alliage [tempé-

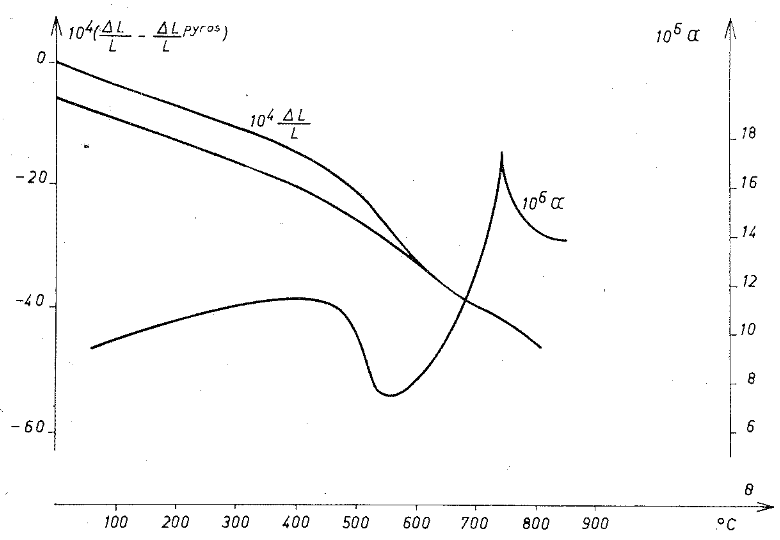


Fig. 1. — Variations de l'allongement relatif et du coefficient de dilatation d'une éprouvette trempée.

rature critique de l'alliage équiatomique $T_c = 730°C$ [2]]. L'autre, beaucoup moins marqué, se produit à une température plus basse, de l'ordre de 500°C, cette température variant de façon dissymétrique avec la teneur en cobalt de part et d'autre de la composition équiatomique [3].

Le nom d' « anomalie à basse température » a été donné à ce comportement des alliages fer-cobalt qui est encore inexpliqué. Dans l'intention de préciser les conditions d'apparition de cette anomalie et de l'inter-

préter, une étude de l'alliage fer-cobalt équiatomique a été entreprise au moyen de la dilatométrie et de mesures de dureté.

Les éprouvettes sont des cylindres de 50 mm de longueur et de 10 mm² de section. Elles sont, en premier lieu, soumises à un traitement de recuit consistant en un maintien de 10 h à 850°C suivi d'un refroidissement au four. Ce traitement est effectué sous argon. Les éprouvettes sont ensuite réchauffées en bain de sels ou sous argon à une température θ comprise

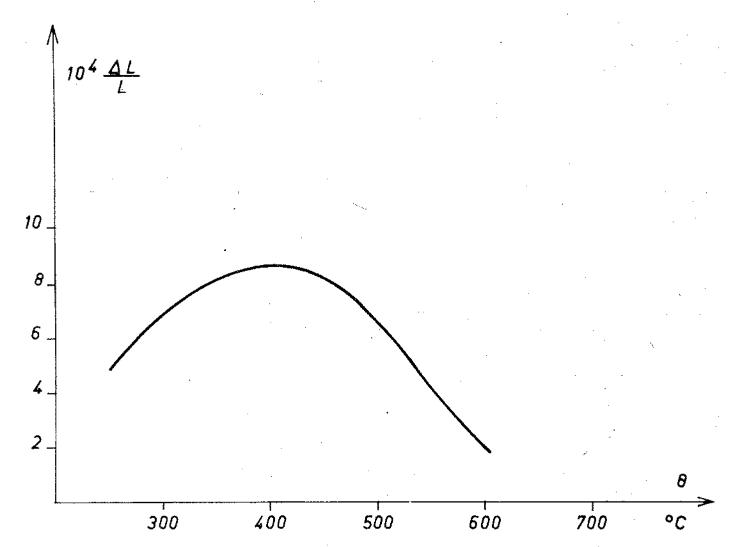


Fig. 2. — Variations de la contraction au revenu en fonction de la température de trempe.

entre 300 et 600°C, maintenues un temps variable t puis trempées dans un bain de saumure glacée.

La longueur et la dureté d'une éprouvette ainsi traitée sont supérieures à celles d'une éprouvette recuite. Au cours d'un cycle dilatométrique consistant, par exemple, en un chauffage lent (50°C/h) jusqu'à une température supérieure à la température critique T_c, suivi d'un refroidissement lent (50°C/h) elle présente une contraction résiduelle ΔL et retrouve sa longueur et sa dureté d'équilibre. La figure 1 montre les variations de l'allongement relatif et du coefficient de dilatation d'une telle éprouvette en fonction de la température, au cours d'un cycle. Une contraction importante se manifeste au chauffage entre 500 et 600°C, les courbes dilatométriques ne présentant plus ensuite d'anomalie, excepté la rupture de pente au passage de T_c. Aucune contraction n'apparaît si l'on fait subir à l'éprouvette un nouveau cycle de chauffage. L'amplitude de la contraction relative maximale observée est de 5.10^{-4}, l'augmentation de dureté

correspondante étant d'environ 10 HV 20 alors que la dureté du matériau recuit est de 170 HV 20.

Les méthodes expérimentales employées permettent donc de mettre en évidence une anomalie à basse température, c'est-à-dire dans un domaine de température où le degré d'ordre à grande distance S est peu différent de 1 [S = 0,92 pour $\theta = 500^{o}C$ (4)].

L'influence des paramètres du traitement de trempe sur l'anomalie a été étudiée. La figure 2 montre la courbe ($\Delta L/L$) (θ) permettant de définir

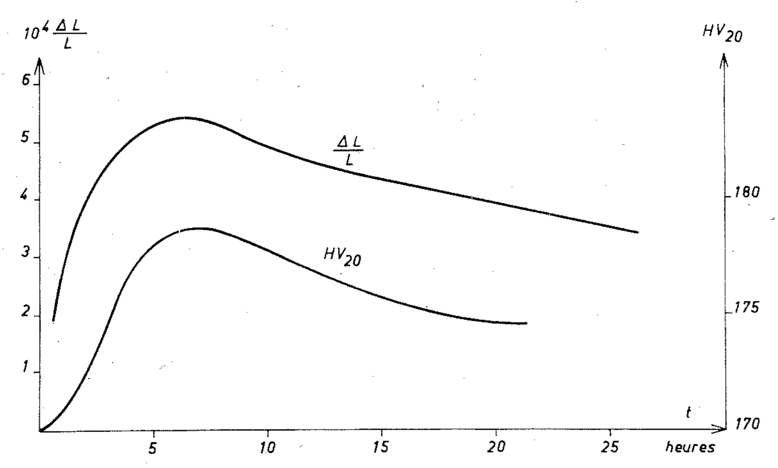


Fig. 3. — Variation de la contraction au revenu et de la dureté en fonction du temps de maintien.

le domaine où elle apparaît. La figure 3 présente les évolutions de $\Delta L/L$ et de HV 20 avec le temps de maintien après trempe à une température de 480°C. Dans ce cas la dureté et l'allongement maximaux après trempe sont obtenus pour un temps de maintien *t* intermédiaire voisin de 5 h. Pour des temps supérieurs ces caractéristiques décroissent lentement.

Les variations dimensionnelles importantes qui accompagnent l'anomalie conduisent à proposer une interprétation fondée sur l'hypothèse que la concentration en lacunes d'alliages de ce type peut être très supérieure à celle que l'on mesure dans les métaux purs ou les alliages désordonnés aux températures comparables.

Dans cette hypothèse, le volume des lacunes présentes dans l'alliage après un temps de quelques heures serait maximal à 450°C et décroîtrait aux températures supérieures pour augmenter de nouveau près de T_c. La décroissance de la teneur en lacunes lorsque la température augmente est *a priori* surprenante même si, comme c'est le cas, les lacunes ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. Deux considérations peuvent guider

l'interprétation. Les concentrations en lacunes mesurées sont trop grandes pour que ne se forment pas des amas avec une grande probabilité. Dans le voisinage de ces amas l'ordre local sera perturbé et l'énergie de formation d'une lacune est certainement très différente de ce qu'elle est dans l'alliage homogène. On est ainsi conduit à supposer que, lorsque l'alliage commence à se désordonner apparaissent des fluctuations d'ordre de grande amplitude, les régions où l'ordre est faible ayant une teneur en lacunes très importante. Des amas se formeraient donc et la diminution de la teneur globale en lacunes aux températures supérieures à 450°C serait due à un phénomène d'homogénéisation plus rapide.

La structure lacunaire évolue lentement à basse température comme le montre l'existence du maximum de la contraction mesurée pour un temps de maintien intermédiaire. Elle est transitoire, la structure d'équilibre étant atteinte au bout d'un temps très long de l'ordre de 30 h à 480°C. Cela prouve que la diffusion est très lente dans l'alliage à cette température.

Il semble enfin que la trempe n'ait pas pour seul effet de retenir la structure présente à chaud mais qu'elle provoque une évolution tendant à la stabiliser.

Il est donc possible d'interpréter l'anomalie à basse température des alliages fer-cobalt comme étant due à la formation d'une structure lacunaire hors d'équilibre, cette formation pouvant s'expliquer grâce aux hypothèses suivantes :

— l'alliage fer-cobalt présente des teneurs en lacunes importantes à des températures voisines de 500°C; ces teneurs évoluent au cours d'un maintien isotherme;

— aux températures supérieures à 500°C la disparition des défauts est très rapide. A des températures plus basses, au contraire, l'évolution est très lente, la structure défectueuse est relativement stable et il est possible de la tremper.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) S. Kaya et H. Sato, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 25, 1943, p. 261.
(2) W. C. Ellis et E. S. Greiner, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 29, 1941, p. 415.
(3) H. Asano et Y. Bando, *J. Japan. Inst. Metals*, 30, 1966, p. 684.
(4) M. J. Marcinkowski et H. Chessin, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 837.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne,
Loire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification de deux hydrates du gallate* (III) *de lithium*. Note (*) de M[lle] **Marguerite Barrès**, M. **Pierre de La Bretèque** et M[lle] **Lucienne Lagarde**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le but de compléter un travail sur les gallates alcalins fait par l'un d'entre nous (1), nous avons été amenés à étudier le gallate de lithium.

Le sel anhydre est préparé par Hoppe (2) en chauffant à des températures supérieures à 600°C un mélange équimoléculaire d'hydroxyde de gallium et de carbonate (ou d'oxyde) de lithium. En 1947, Ivanov-Emin et coll. (3) obtiennent un gallate de lithium hydraté en dissolvant de l'hydroxyde de gallium fraîchement précipité dans des solutions d'hydroxyde de lithium. Ils attribuent aux cristaux recueillis et lavés à l'alcool, la formule $Li(H_2O)_4 . Ga(OH)_4$. Cette méthode présente un inconvénient. Ces auteurs utilisent comme produit de base l'hydroxyde de gallium fraîchement précipité à partir de solutions de sels de gallium; or, comme pour l'hydroxyde d'aluminium, il est très difficile de débarrasser complètement ce produit gélatineux de l'anion du sel de départ.

Le mode de préparation d'un gallate (III) de lithium aussi pur que possible est celui qui utiliserait comme produit de départ de la lithine et du gallium purs. Mais, alors que l'attaque du gallium par la soude et les autres hydroxydes alcalins permet d'obtenir des solutions de gallate de sodium très concentrées (1), les solutions de lithine dissolvent très peu de gallium métallique.

En ce qui nous concerne, nous avons utilisé un mode de préparation, qui nécessite l'obtention, dans un premier temps, de galline pure de composition parfaitement définie.

Dès 1918, Geoghegan (4) avait indiqué que le gallium décompose l'eau à température élevée, sans autre détail. Plus tard, Hill (5) et Roy (6), étudiant le diagramme Ga_2O_3-H_2O ont montré que c'est le composé GaOOH qui est en équilibre avec l'eau jusque vers 300°C; au-dessus de cette température c'est l'oxyde anhydre. Ces données ont été mises à profit ces dernières années dans les laboratoires de l'Aluminium Suisse S. A. (7), qui en ont tiré une méthode de préparation de l'hydroxyde GaOOH par oxydation du métal par l'eau en autoclave, vers 180°C. Tout récemment, Bremer (8), étudiant la réaction du gallium sur l'eau en autoclave à diverses températures, a émis l'hypothèse des transformations successives suivantes, en dessous de 300°C :

$$Ga \rightarrow Ga_2O \rightarrow Ga_2O_3\gamma \rightarrow GaOOH.$$

C'est en nous inspirant de ces travaux que nous avons préparé l'hydroxyde de gallium. Nous avons utilisé un autoclave en acier inoxydable, le gallium métallique y étant placé dans un bécher en « téflon » avec de l'eau de haute pureté. On chauffe vers 200°C pendant 20 h. Après refroidissement, l'hydroxyde GaOOH imprégné d'eau, est séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

On obtient ainsi un produit légèrement déficient en eau (0,5 % environ) et plus ou moins divisé selon les conditions opératoires : une pression maintenue à une faible valeur semble donner un produit moins divisé que dans le cas contraire.

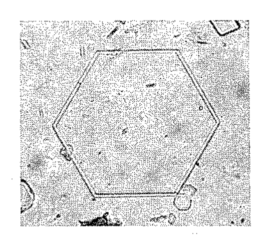


Fig. 1. — Cristaux de $LiGaO_2$, 8 H_2O.

La dissolution de l'hydroxyde GaOOH dans des solutions saturées en lithine est difficile et ne permet d'obtenir que des solutions très diluées en gallate (III) de lithium.

Afin d'augmenter le taux de solubilisation, nous préparons ce sel par voie sèche à partir des deux hydroxydes; le produit anhydre ainsi obtenu est ensuite dissous dans l'eau.

Nous avons d'abord déterminé les meilleures conditions de préparation du produit solide en suivant, par ATD, l'évolution thermique d'un mélange équimoléculaire d'oxyde de gallium et de lithine. La courbe faisait apparaître un accident à partir de 430°C, correspondant à la fusion de la lithine, accompagné entre 480 et 700°C d'un effet exothermique dû à la combinaison de la galline et de la lithine. Aucun autre effet thermique n'était mis en évidence en poursuivant la montée en température jusqu'à 1000°C. Le spectre Debye-Scherrer du produit obtenu à 700°C ne présentait aucune raie caractéristique des hydroxydes de départ et correspondait à celui du sel anhydre $LiGaO_2$ [9].

Le gallate (III) de lithium anhydre a donc été préparé en chauffant pendant 1 h à 800°C un mélange équimoléculaire de galline et de lithine finement broyées ensemble.

Le sel obtenu est difficilement soluble dans l'eau à température ambiante; la mise en solution de 10 à 20 g de produit par litre d'eau décarbonatée est réalisée en portant le tout à ébullition pendant plusieurs heures sous réfrigérant à reflux, en atmosphère inerte.

Par potentiométrie, on détermine successivement sur une même prise d'essai :

— la lithine libre contenue dans les solutions basiques;

— le gallium total, par dosage en retour avec de la soude après acidification des solutions de gallate par un excès connu d'acide chlorhydrique et complexation du gallium par l'oxalate de sodium ([10]).

Le bilan montre que l'on a des concentrations équimoléculaires en lithium et en gallium correspondant à $LiGa(OH)_4$. La solution environ 0,16 molaire, est alors concentrée jusqu'à obtention d'une solution sursaturée à la température ambiante. Ramenée à 20°C, elle dépose des cristaux incolores et transparents ayant la forme d'aiguilles si la cristallisation est rapide ou de plaquettes hexagonales représentées sur la vue n° 1 si la cristallisation est très lente. Ces derniers cristaux analogues à ceux décrits par Ivanov-Emin ([3]) se forment aussi à partir de solutions refroidies jusqu'à — 1°C, température de l'eutexie gallate de lithium-glace; stables en solution, ils s'effleurissent rapidement dès qu'ils sont séparés des eaux mères et correspondent à l'hydrate le plus riche en eau. Leur densité mesurée par la méthode des poussées dans différents solvants est égale à $1{,}67 \pm 0{,}01$.

On détermine sur des cristaux convenablement essorés :

— d'une part, la masse d'eau contenue dans l'échantillon par des pertes au feu à 800°C (température à laquelle le gallate de lithium est anhydre); la perte de masse correspond au départ de 7 à 9 moles d'eau par mole de $LiGaO_2$;

— d'autre part, le poids de $LiGaO_2$ anhydre en dosant le gallium par EDTA ([11]) ou par potentiométrie ([10]), après dissolution d'une masse connue de cristaux.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes se recoupent et nous amènent à envisager l'existence de l'hydrate $LiGaO_2, 8\,H_2O$, plus riche en eau que celui signalé par Ivanov-Emin ([3]). Par contre, comme cet auteur, nous retrouvons l'hydrate à $6\,H_2O$ en lavant le produit à l'alcool avant le dosage. Cependant, nous pensons que cette opération transforme les cristaux, les échantillons ainsi traités donnant un spectre Debye-Scherrer très différent de celui du produit de départ.

Les courbes d'analyse thermique différentielle effectuées sur des échantillons de $LiGaO_2, n\,H_2O$ avec $n > 6$ présentent plusieurs pics endothermiques, les deux premiers correspondant aux températures 42 et 62° à 3°C près.

L'hydrate du gallate de lithium qui cristallise à la température ambiante $LiGaO_2, 8\,H_2O$, est donc stable de la température de l'eutectique — 1 à 42°C.

Les solutions sursaturées, maintenues entre 42 et 62°C, laissent déposer des cristaux transparents et incolores, encore en forme de plaquettes

hexagonales mais, cette fois, l'angle déterminé par deux arêtes consécutives est nettement différent de 120° (*fig.* 2). Ces cristaux sont identiques à ceux obtenus en solution hydroalcoolique à la température ambiante. En vieillissant, les uns et les autres évoluent, croissent essentiellement dans une direction et prennent la forme de bâtonnets parallélépipédiques. Leur densité a été déterminée comme précédemment par la

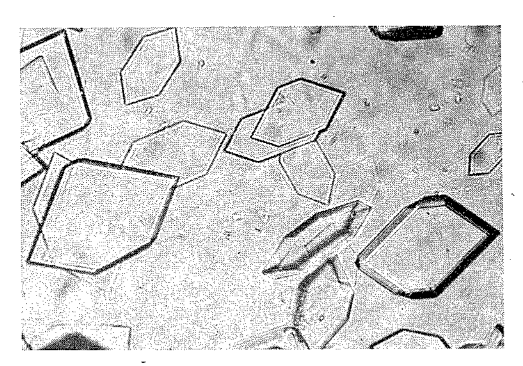


Fig. 2. — Cristaux de $LiGaO_2$, 6 H_2O.

méthode des poussées. A partir de cristaux provenant de solutions aqueuses, la valeur mesurée est 1,77 ± 0,01. Si les cristaux sont obtenus en solution hydroalcoolique, la valeur obtenue est plus faible : 1,74 ± 0,01.

Les échantillons provenant de solutions aqueuses ou hydrooalcooliques donnent, quel que soit leur faciès, le même diagramme de Debye-Scherrer.

Par ailleurs, les dosages par perte au feu ou potentiométrie effectués sur des échantillons bien essorés donnent des résultats reproductibles correspondant à la formule $LiGaO_2$, 6 H_2O.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) P. de La Bretèque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2364.
(2) R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 457.
(3) B. N. Ivanov-Emin, J. I. Rabovik, *J. Chem. Gen. U. R. S. S.*, 17, 1947, p. 1061.
(4) D. Geoghegan, *Chem. News*, 117, 1918, p. 217.
(5) V. G. Hill, R. Roy et E. F. Osborn, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, 1952, p. 135.
(6) R. Roy, V. G. Hill et E. F. Osborn, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 819.
(7) J. Christen et R. Reinmann, Travaux non publiés, 1962.
(8) H. Bremer et B. Bogatzki, *Z. Chem.*, 8, 1968, p. 309.
(9) M. Marezio, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 481.
(10) S. Lacroix, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 5.
(11) G. W. Milner, *Analyst.* 80, 1955, p. 77.

Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
Laboratoire de Chimie minérale,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Méthodes de préparation et limites du domaine de stabilité du vanadate (IV) vanadate (V) d'ammonium* $NH_4V_{3+x}O_{8+2x}$. Note (*) de MM. **Alain Vidonne, François Théobald** et **Jean Bernard**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient différents modes d'accès au vanadate (IV) vanadate (V) d'ammonium signalé par Deschanvres [1] en 1965 et répondant à la formule $NH_4V_{3+x}O_{8+2x}$. Cette étude leur permet en particulier de préciser les limites du domaine d'existence de la phase, d'en préparer des monocristaux et d'en déterminer la maille cristalline.

Préparation. — La méthode de Deschanvres consiste à chauffer à 250°C en tube scellé sous vide des mélanges d'hexavanadate d'ammonium [2] et de VO_2. Suivant cet auteur le schéma de la réaction serait

$$(NH_4)_2V_6O_{16} + 2\,x\,VO_2 \rightarrow 2\,NH_4V_{3+x}O_{8+2x} \qquad \text{avec} \quad 0{,}01 \leq x \leq 1.$$

Nous avons modifié légèrement ce procédé en substituant à VO_2 l'hydrate de Gain [3] plus réactif. Chaque mélange est défini au préalable par le degré d'oxydation moyen z_0 du vanadium, et porté durant 12 h à 300°C. Les résultats obtenus dépendent de z_0 ainsi que le montre le tableau ci-dessous, où *II* représente la phase signalée par Deschanvres et *III* une phase nouvelle $(NH_4)_2V_{12}O_{27}$, $x\,H_2O$, que nous avons pu identifier et préparer par d'autres méthodes :

$4{,}66 \leq z_0 \leq 4{,}83$: phase *II* pure ;
$4{,}83 < z_0 \leq 5$: phase *II* + hexavanadate d'amonium ;
$4 \leq z_0 < 4{,}66$: phase *II* et *III* + V_6O_{13} (C) [4] + VO_2 (B) [5].

La méthode hydrothermale permet également de préparer la phase *II*. Des mélanges de V_2O_5 et de V_2O_4, $n\,H_2O$ pour lesquels $z_0 \sim 4{,}8$ sont introduits dans des tubes de silice. De l'ammoniaque 0,5 N est alors ajoutée ; R désigne le rapport du nombre de moles d'ammoniac au nombre d'atomes-grammes de vanadium. Les tubes sont scellés, mis dans un autoclave contenant de l'eau, le tout est porté à 230-250°C pendant 4 h puis ramené à la température ambiante. Le produit recueilli au fond des tubes est lavé, puis séché dans un dessiccateur à vide contenant P_4O_{10}. La phase *II* n'est obtenue pure que si $1/4 \leq R < 1/2$. On obtient *I* [6] si $1/5 \leq R < 1/4$ et $(NH_4)_4V_6O_{16}$ [[7], [8]] si $1/2 < R < 1$.

Enfin, quelques monocristaux de la phase *II* ont été obtenus par la méthode hydrothermale en traitant V_2O_5 par l'ammoniaque en excès

TABLEAU

Spectre de diffraction X de la phase II
$d_0 = d$ observée; $d_c = d$ calculée; I = intensité estimée sur 10;
$d_D = d$ indiquée par Deschanvres; * raie douteuse.

d_0 (A)	I	d_c (A)	$h\ k\ l$	d_D (A)
9,6	10	9,524	0 0 1	9,56
5,7	1	5,739	2 0 0	–
4,77	1	4,762	0 0 2	4,76
4,54	1	4,531	2 0 1	4,51
4,05	*	4,088	2 0 $\bar{2}$	–
$3,49_5$	6	3,492	1 1 0	3,49
$3,22_3$	2	3,216	1 1 1	3,22
$3,17_5$	1	3,175	0 0 3	3,17
2,90	1	2,902	1 1 $\bar{2}$	2,89
2,88	2	2,869	4 0 0	2,87
2,68	1	2,709	4 0 $\bar{2}$	2,67
2,64	3	2,647	{ 3 1 0 ; 3 1 $\bar{1}$ }	2,63
$2,59_5$	1	2,607	4 0 1	–
$2,45_6$	2	{ 2,463 ; 2,464 }	{ 3 1 1 ; 3 1 $\bar{2}$ }	2,46
2,38	-			2,38
1,93	3	1,927	2 0 $\bar{5}$	1,93
$1,89_2$	1	{ 1,907 ; 1,906 ; 1,905 }	{ 3 1 3 ; 3 1 $\bar{4}$; 0 0 5 }	1,89
$1,83_3$	4	1,833	0 2 0	$1,83_6$
$1,80_0$	2	1,800	{ 5 1 $\bar{3}$; 0 2 1 }	$1,80_5$
1,65	1	1,650	5 1 $\bar{4}$	$1,65_5$
1,59	1	1,587	{ 0 2 3 ; 0 0 6 }	$1,58_8$
$1,54_8$	1	{ 1,551 ; 1,546 ; 1,545 }	{ 4 2 $\bar{1}$; 5 1 3 ; 4 2 0 }	$1,55_4$
1,51	2	{ 1,510 ; 1,509 }	{ 6 0 3 ; 6 0 $\bar{5}$; 7 1 $\bar{2}$ }	$1,51_2$
1,33	2	–	–	–

(R > 1) à 360°C. Les monocristaux étaient en suspension dans la solution alors qu'au fond du tube reposait un mélange de NH_4VO_3 et de *II*. La solution ammoniacale joue manifestement un rôle réducteur à 360°.

Composition chimique. — Le schéma envisagé par Deschanvres laisse prévoir que la phase *II* existe pour un degré d'oxydation *z* compris entre 4,75 et 4,99 et des teneurs en ammoniac croissant avec *z*. Les résultats

obtenus confirment dans une large mesure ceux de Deschanvres toutefois, à la différence de cet auteur, nous observons que :

— si la phase *II* est pure, z est compris entre 4,66 et 4,83 et z est très légèrement inférieur à z_0 dans le premier type de préparation, plus nettement dans la méthode hydrothermal lorsque R croît. Les valeurs de x sont alors comprises entre 0,61 et 1,50;

— les teneurs en ammoniac sont légèrement inférieures à celles que l'on peut calculer à partir de la formule de Deschanvres, surtout dans les échantillons obtenus par la méthode hydrothermale;

— les teneurs en « eau » sont notablement plus élevées, sans doute à cause de l'utilisation de l'hydrate V_2O_4, $n\ H_2O$ au lieu de V_2O_4.

Décomposition thermique. — La phase *II*, lorsqu'on la chauffe en tube scellé sous vide est stable jusque vers 360°C à 400° on observe la formation de V_6O_{13} forme C [4], à 430° VO_2 forme B [5] et à des température supérieures des oxydes de vanadium dont le degré d'oxydation est inférieur à 4 [9]. La réduction du vanadium est liée au départ de l'ammoniac; on peut remarquer cependant que vers 300°C il y a déjà départ d'ammoniac sans qu'il y ait modification du spectre de diffraction X (phénomène général observé lors de la décomposition thermique de nombreux vanadates (IV) vanadates (V) d'ammonium.

Maille cristalline. — Une étude délicate, en tous points comparable à celle effectuée sur les monocristaux de la phase *I* [6] a permis d'établir que la maille de la phase *II* était monoclinique :

$$\beta = 101°30' \pm 1°; \quad a = 11,71 \pm 0,08\ \text{Å}; \quad b = 3,666 \pm 0,008\ \text{Å};$$
$$c = 9,72 \pm 0,08\ \text{Å};$$

Les règles d'extinction sont les mêmes que pour *I*; les groupes spatiaux possibles sont donc les mêmes, à savoir C_2^3, C_s^3 ou C_{2h}^3. Les cristaux sont allongés selon $\vec{b}$ (1,5 mm) et aplatis selon un plan parallèle à $\vec{a}$ et à $\vec{b}$ (épaisseur selon $\vec{c}$: 0,02 mm largeur selon $\vec{a}$: 0,2 mm).

La densité mesurée (3,0) conduit à placer deux groupes $NH_4V_4O_{10}$ dans la maille (densité calculée : 3,10) de sorte que la formule $(NH_4)_2V_8O_{20}$ ou V_8O_{19}, 2 NH_3, H_2O peut être considérée comme la formule idéale.

La phase *II* ($4,66 \leq z \leq 4,83$) ressemble beaucoup à la phase *I* [6] ($4,5 \leq z \leq 4,8$). Les deux phases se préparent toutes deux par la méthode hydrothermale à partir de mélanges de V_2O_5 et de V_2O_4, $n\ H_2O$:

— si $4,5 \leq z_0 \leq 4,8$ + NH_4Cl en excès → phase *I*

— si $4,66 \leq z_0 \leq 4,83$ + NH_4OH avec $1/5 \leq R < 1/4$ → phase *I*

(230-250°C) avec $1/4 < R < 1/2$ → phase *II*.

Les mailles des deux phases contiennent 8 atomes de vanadium. Toutefois l'individualité de chacune des deux phases ne fait aucun doute : elles ont des spectres de diffraction X reproductibles distincts; elles sont observables simultanément en traitant la phase *II* par la méthode hydrothermale en présence de NH_4Cl entre 100 et 250°C.

(*) Séance du 23 août 1971.

(1) A. Deschanvres, G. Nouet et B. Raveau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3144.
(2) A. D. Kelmers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 45.
(3) O. Glemser et E. Schwarzmann, *Z. anorg. allgem. chem.*, 278, 1955, p. 249.
(4) F. Théobald, R. Cabala et J. Bernard, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1534.
(5) F. Théobald et J. Bernard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 60.
(6) A. Vidonne, F. Théobald et J. Bernard, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1039.
(7) J. Bernard, F. Théobald et A. Vidonne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2108.
(8) J. Tudo, G. Laplace et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1112.
(9) G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 1954, 8, p. 1599.

Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences et des Techniques.
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation de β-dicétones cycliques. Synthèse de tétrahydrochromannediones-*2.5 *et* 4.5. Note (*) de Mme **Suzanne Gelin** et M. **Bernard Chantegrel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les esters d'énols d'acides α-éthyléniques de β-dicétones cycliques conduisent aux tétrahydro-5.6.7.8 chromannediones-2.5 en milieu alcalin et aux tétrahydro-5.6.7.8 chromannediones-4.5 en milieu acide.

Dans le cadre d'une étude sur les facteurs orientant le site d'acylation de composés β-dicarbonylés, nous avons étudié l'acylation d'énolates de sodium et de potassium de β-dicétones cycliques **1** *a* et **1** *b* par les chlorures d'acides éthyléniques **2** *a* et **2** *b* :

O R R O CH3 H C=C R' COCl

1 *a* : R = H; **1** *b* : R = CH_3 **2** *a* : R' = H; **2** *b* : R' = CH_3

Quelle que soit la nature du métal : sodium ou potassium, du solvant : éther, benzène, chloroforme, nous n'avons obtenu que les esters d'énol **3**, le chlorure d'acide étant en léger excès par rapport à l'énolate.

CH3 O–CO–CH=C R' R R O

3 *a* : R = R' = H; **3** *b* : R = H, R' = CH_3;
3 *c* : R = CH_3, R' = H; **3** *d* : R = CH_3, R' = CH_3

Ces résultats s'expliquent du fait que la structure en W de ces énolates dans lesquels la liaison oxygène métal est beaucoup moins solide que dans les composés acycliques qui possèdent une structure en U [(1), (2)]. Avec ces derniers, le chlorure de crotonyle **2** *a* donne une orientation plus favorable à la C-acylation que le chlorure de propionyle (3). Avec les énolates en W, la structure du chlorure d'acide est sans influence sur l'orientation de l'acylation, l'oxygène étant beaucoup plus nucléophile que le carbone.

Les acyl-2 diméthyl-5.5 cyclohexanediones-1.3 peuvent être préparées par acylation à 120-130° au moyen d'un anhydride d'acide et du sel de sodium de cet acide [(4), (5)]. Par action de la dicétone sans base sur l'anhy-

dride [4] on obtient l'ester d'énol. La formation du dérivé C acylé provient d'une transposition du dérivé O en C thermodynamiquement le plus stable sous l'influence de l'énolate, comme cela a été observé par Claisen sur les esters d'énol de l'acétylacétate d'éthyle [6].

O-CO-R ... + ⊖ ... → ... CO-R + O⊖ ...

L'acylation du dimédon **1** *b* au moyen d'anhydride crotonique et de crotonate de sodium donne la triméthyl-4.7.7 tétrahydro-5.6.7.8 chromannedione-2.5 **4** *c*, l'énolate réagissant non plus sur le carbonyle comme dans la transposition des esters d'énols saturés mais sur la double liaison conjuguée; il y a addition de Michael suivie de cyclisation. Cette même réaction a été observée récemment [7] par action d'une mole de chlorure de crotonyle sur 2 moles d'énolate de sodium de **1** *b* en milieu THF.

Nous avons également réalisé cette addition de Michael par ébullition des esters d'énols **3** en milieu chloroformique avec des quantités stœchiométriques de **1** et de carbonate de potassium.

O-CO-CH=C(CH3)R' ... + ⊖ ... → ... + O⊖ ...

4 *a* : R = R' = H; **4** *b* : R = H, R' = CH_3;

4 *c* : R = CH_3, R' = H; **4** *d* : R = R' = CH_3

Il n'est donc pas possible de réaliser la transposition de O en C en milieu alcalin des esters d'énols d'acides α-éthyléniques. Par contre, en présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone, nous avons obtenu les tétrahydro-5.6.7.8 chromannediones-4.5 **5** qui résultent d'une cyclisation nucléophile interne de l'hydroxyle énolique des dérivés C **6** intermédiairement formés, sur la double liaison conjuguée.

[... CO-CH=C(CH3)R' ... OH] —$AlCl_3$ / CS_2→ ...

5 *a* : R = R' = H; **5** *b* : R = H, R' = CH_3;

5 *c* : R = CH_3, R' = H; **5** *d* : R = R' = CH_3

Une telle réaction de transposition en présence d'$AlCl_3$ a été réalisée sur le crotonate de méthyl-6 oxo-2 pyrannyle-4 ([8]). Nous avons utilisé le même mode opératoire. Avec l'éthérate de BF_3 nous n'avons pas pu réaliser la transposition, les esters donnent la β-dicétone initiale et l'acide éthylénique après hydrolyse. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Toutes les analyses sont correctes.

TABLEAU

		Rdt (%)	É (°C/mm Hg)	F (°C)	$n_D^{20,5}$	Ultraviolet (EtOH) λ_{max} (nm)	ε
O-CO-CH=C(CH3)(R') ; R, R	**3** *a*...	77	$150/_3$	–	1,5154	231	17 300
	3 *b*...	44	$155/_3$	–	1,5213	240	21 400
	3 *c*...	74	$150/_{2,7}$	–	–	Litt. ([7])	–
	3 *d*...	63	$175/_3$	–	1,5070	238	20 800
O, CH3, R' ; R, R ; O, O	**4** *a*...	56	$160/_3$	28	1,5229	250	10 700
	4 *b*...	47	–	77	–	252	11 100
	4 *c*...	78	Litt. ([7])	–	–	–	–
	4 *b*...	76	$140/_3$	44	–	253	9 800
O, O ; R, R ; R', CH3 ; O	**5** *a*...	48	–	91	–	263	12 800
	5 *b*...	63	–	95	–	264	12 100
	5 *c*...	43	–	107	–	263	12 400
	5 *d*...	68	–	96	–	265	11 900

(*) Séance du 12 juillet 1971

([1]) H. E. Zaugg et A. D. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1857.
([2]) E. E. Ernstbrunner, *J. Chem. Soc.*, 1970, p. 1558.
([3]) S. Gelin et A. Galliaud, Résultats non publiés.
([4]) A. W. Crossley et J. Renouf, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1525.
([5]) I. Inagaki, S. O. Hisada, M. Ogawa, Y. Noro et T. Ohsuka, *J. Pharm. Soc. Japan*, 76, 1956, p. 1253.
([6]) L. Claisen et E. Haase, *Chem. Ber.*, 33, 1900, p. 3778; L. Claisen et E. Tietze, *Ibid.*, 58, 1925, p. 275.
([7]) B. M. Monroe, *J. Heter. Chem.*, 6, 1969, p. 917.
([8]) Y. Shizuri, K. Kato et Y. Hirato, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 2774.

Département
de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut national
des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les dérivés caractéristiques des nitro-α-cétones.* Note (*) de M[lle] **Marie-Christine Pâris** et M. **Stéphane Deswarte**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des dérivés caractéristiques des nitro-α-cétones, pour lesquelles les entités présentes en solution : céto-nitro, nitro-énol et nitro-énolate, ont été décrites précédemment (1), devait nous ramener au cas des dérivés nitrés vrais, notamment en ce qui concerne le comportement polarographique en milieu alcalin : nous ne devions plus observer de vague propre à la réduction du groupement nitré puisqu'il était logique d'attendre l'ionisation en nitronate.

Ceci est bien vérifié pour les semi-carbazones et les dinitro-2.4-phénylhydrazones. Le seul tautomère décelable est imino, le mono-ion est nitronate.

Le comportement en solution des aniles est très particulier et ne s'explique que si l'on admet pour structures principales l'ène-amine et l'ion vinylamidure.

1. Les semicarbazones et les dinitro-2.4-phénylhydrazones. — Ces produits ont été obtenus par action du semicarbazide et de la dinitro-2.4-phénylhydrazine sur les nitro-α-cétones dont la préparation est décrite dans une Note précédente (1).

Nous avons ainsi isolé les semicarbazones de la nitroacétone, SC-Me (F 165°C) (2), de la nitro-1 butanone-2, SC-Et (F 144°C, composé nouveau) et les dinitro-2.4-phénylhydrazones de la nitroacétone, 24 DNPH-Me (F 142°C) (2), de la nitro-1 butanone-2, 24 DNPH-Et (F 133°C, nettement supérieur à celui de la littérature (2)], et de l'ω-nitroacétophénone, 24 DNPH-φ (F 215°C) (3).

Nous déterminons par spectrophotométrie ultraviolette deux pK :

	Me		Et		φ	
SC..............	6,9	$H_- \simeq 14,3$	7,3	$H_- \simeq 14,2$	–	–
24 DNPH........	6,5	12,3	6,1	12,1	5,7	12,4

Le comportement polarographique de ces composés est compliqué, néanmoins nous remarquons pour les SC une vague dont le $E_{1/2}$ varie pour SC-Me de — 0,58 V (pH 2,7) à — 0,80 V (pH 8,0), sa mi-hauteur correspond sensiblement au pK. Elle est suivie d'une seconde vague dont le $E_{1/2}$ varie de — 0,68 V (pH 2,7) à — 1,50 V (pH 12,6), sa hauteur correspond à 2,4 F en milieu alcalin.

Dans le cas des 24 DNPH, les $E_{1/2}$ des deux premières vagues sont identiques à ceux observés avec la dinitro-2.4-phénylhydrazine dans les mêmes conditions. Ces deux vagues sont donc dues à la réduction des deux groupes

nitrés du noyau benzénique. On observe également une vague dont le $E_{1/2}$ est voisin de —1,2 V (8<pH<13) pour Me et Et; sa hauteur diminue quand le pH croît et s'annule à pH 12.

L'existence d'équilibres imine ⇌ ène-amine ⇌ azoïque [(4), (5)] ne peut être retenue pour les composés décrits ici. En effet, le nombre et la valeur des pK ainsi que le comportement polarographique s'expliquent bien si on admet que le seul tautomère décelable est l'imine et que le mono-ion est nitronate. La valeur du second pK correspond sensiblement à celle trouvée pour des SC et 24 DNPH de cétones simples (6).

Ces hypothèses sont confirmées par l'étude RMN (60 MHz, DMSO *d* 6 référence interne TMS). Les protons gem NO_2 apparaissent sous forme d'un singulet dans la même région que pour les nitro-α-cétones (1), par exemple $\delta = 5{,}32.10^{-6}$ et $5{,}58.10^{-6}$ pour SC-Me et 24 DNPH-Me respectivement. Les pics à 9,52 et $10{,}82.10^{-6}$, très rapidement échangés avec D_2O, sont attribués à N—H. Le dédoublement des signaux des protons gem NO_2 pour SC-Et et 24 DNPH-Et permet de penser que ces composés sont en fait un mélange d'isomères syn-anti, comme dans le cas de l'ω-nitroacétophénone oxime. Le spectre RMN de son sel monosodique dissous dans DMSO *d* 6, confirme l'ordre d'ionisation que l'un de nous avait déterminé par ailleurs (7). Il est composé d'un singulet à $6{,}61.10^{-6}$, d'un massif centré à $7{,}40.10^{-6}$ et de deux singulets à 8,32 et $11{,}96.10^{-6}$ très rapidement échangés avec D_2O. Ils sont attribués à C=NOH anti C_6H_5 et syn C_6H_5 respectivement. En effet, on peut supposer, en admettant la coplanéité du phényle avec la double liaison azote-carbone, que l'effet d'anisotropie du phényle déplace vers les bas champs le signal de l'hydroxyle dans le cas de l'isomère syn C_6H_5.

2. Les anilES. — Ils sont obtenus par action de l'aniline sur les nitro-α-cétones en milieu acétique. Nous avons adapté la préparation conduisant à l'anile de la nitroacétone, An-Me et de la nitro-1 butanone-2, An-Et (2) pour obtenir l'anile de l'ω-nitroacétophénone, An-φ (F 124°C).

Ces composés sont instables en solution et engendrent quantitativement à tout pH la nitrocétone et l'aniline. Des études cinétiques à 23°C faites par spectrophotométrie ultraviolette montrent que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'anile, par exemple pour An-Me : $k = 4{,}95.10^{-3}\ s^{-1}$ (pH 2,30), $10^{-6}\ s^{-1}$ (pH 7,07), $2{,}38.10^{-4}\ s^{-1}$ (pH 12,18). La vitesse est minimale en milieu neutre, elle augmente avec le pH en milieu alcalin et est proportionnelle à H^+ si $2 < pH < 6$. Il est donc logique d'admettre que ce sont la forme protonée qui se dégrade en milieu acide, et l'ion en milieu alcalin. Les pK_A (23°C) mesurés par spectrophotométrie ultraviolette sont 10,1, 10,0 et 9,5 pour An-Me, An-Et et An-φ respectivement.

Le comportement polarographique est très particulier : on observe pour des pH où la vitesse d'hydrolyse est suffisamment lente une vague dont le $E_{1/2}$ varie de — 0,71 V (pH 5,4) à —1,19 V (pH 12,7) pour An-Et et dont

la hauteur est supérieure à 4 F ou voisine de cette valeur pour pH > 9,8. Des électrolyses à potentiel contrôlé dans NaOH N/5 mettent toujours en jeu plus de 4 électrons, par exemple 5 électrons pour An-Et (E = —1,20 V). Cette particularité rappelle le comportement des nitrocétones dans les mêmes conditions ([1]). D'autre part, les $E_{1/2}$ de l'An-φ sont à rapprocher de ceux d'un dérivé modèle : l'α-morpholino β-nitrostyrène, Mor,

$$C_6H_5—C(=CHNO_2)—N\langle\ \ \rangle O$$

La valeur des pK (très différente de celle des SC, 24 DNPH ou nitro-α-oximes) et le comportement polarographique s'expliquent bien si on admet que les aniles sont des ène-amines vraies : $R—C(—NH—C_6H_5)=CHNO_2$ et leurs ions sont des vinyl-amidures : $R—C(—N^-—C_6H_5)=CHNO_2$. Les spectres de RMN confirment bien cette hypothèse : on décèle la présence de N—H rapidement échangé avec D_2O à $11,50.10^{-6}$ (An-Me), 11,70 (An-Et) et $11,32.10^{-6}$ (An-φ). Le déplacement chimique du proton gem NO_2 (singulet à 6,86, 6,85 et $6,83.10^{-6}$ respectivement) est à rapprocher de celui de Mor : $7,05.10^{-6}$. Les propriétés de An-φ sont comparables à celles observées avec le composé obtenu par action de l'aniline sur $C_6H_5—CCl=CHNO_2$ ([8]). Pour les ions, nous ne retrouvons plus de signal pour $\delta > 8.10^{-6}$. Le proton gem NO_2 résonne à 6,20, 6,08 et $6,18.10^{-6}$ respectivement. Les protons benzéniques sortent en deux massifs vers 6,6-6,8 et $7,2$-$7,3.10^{-6}$ dont l'intégration correspond respectivement à 2 et 3 protons. Ceci confirme bien la présence de $—N^-—$ sur la chaîne latérale : les deux carbones en ortho sont rendus plus négatifs par effet mésomère.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

([1]) S. Deswarte, M. C. Pâris et P. Souchay, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p.1229.
([2]) C. Hurd et M. Nilson, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 927.
([3]) S. Vasilev et O. T. Burdelev, *Zh. Org. Khim.*, 2, 1966, p. 1965.
([4]) Yu. P. Kitaev et A. E. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 8, 1960, p. 1405.
([5]) Yu. P. Kitaev et T. V. Troepol'skaya, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 3, 1963, p. 454.
([6]) L. A. Jones et N. L. Mueller, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2356.
([7]) S. Deswarte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 534.
([8]) O. Convert, P. Bassinet, J. Pinson et J. Armand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1602.

Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques.* Note (*) de MM. **Henri de Rogier, Nguyen Dinh An** et **Ernest Cerutti**, transmise par M. Georges Champetier.

La réduction des esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques par le tétrahydruroaluminate de lithium d'une part et l'amalgame d'aluminium d'autre part conduit respectivemeut aux diaryl-2.2 butanetriols et aux esters diaryl-2.2 hydroxy-3 succiniques.

Les esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques ont été obtenus par condensation du dioxosuccinate de méthyle avec des hydrocarbures aromatiques ou des éthers phénoliques en présence d'acide sulfurique concentré ([1]).

Pour réduire ces esters nous avons tout d'abord choisi le tétrahydruroaluminate de lithium car, par action sur les groupements carbonyle des cétones et des esters, il conduit généralement aux alcools correspondants sans réactions secondaires.

La réaction est effectuée selon la technique proposée par Nystrom et Brown ([2]) et rapportée par Gaylord ([3]). On verse goutte à goutte une solution éthérée du diester dans une suspension de $LiAlH_4$ en excès dans l'éther anhydre. On chauffe à reflux pendant 2 h sous agitation puis décompose l'alcoolate et l'excès de $LiAlH_4$ à l'aide d'une solution glacée d'acide sulfurique à 10 %. Le produit de réduction cristallise directement dans la phase éthérée après évaporation partielle du solvant.

En comparant les spectres d'absorption infrarouge du diester de départ et du produit de réduction, on constate :

— le disparition des bandes d'adsorption dues aux groupements carbonyle

— l'apparition d'une large bande entre 3 000 et 3 700 cm^{-1} attribuable à la présence de groupements hydroxyle.

Nous avons donc bien obtenu les diaryl-2.2 butanetriols attendus :

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ CO-CO_2CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{LiAlH_4} \begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH-CH_2OH \end{matrix}$$

Cela est confirmé par l'analyse élémentaire quantitative effectuée directement sur les produits bruts, lavés plusieurs fois à l'éther, à reflux. En effet les diaryl-2.2 butanetriols sont bien solubles à chaud dans les solvants organiques mais par refroidissement on obtient toujours des huiles.

Si l'on utilise l'amalgame d'aluminium comme réducteur, il se forme des esters diaryl-2.2 hydroxy-3 succiniques encore appelés esters diaryl-2.2 maliques.

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ CO-CO_2CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[\left(\frac{Al}{Hg}\right)]{H_2} \begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ CHOH-CO_2CH_3 \end{matrix}$$

Notre méthode de réduction s'inspire des techniques décrites par Wislicenus ([4]), Decombe ([5]) et d'autres auteurs ([6]). A la solution éthérée anhydre du composé à réduire, on additionne trois à quatre fois la quantité théorique d'amalgame préparé extemporanément. On ajoute ensuite peu à peu, sous agitation, un volume d'eau légèrement inférieur à celui nécessaire à la réaction $Al + 3 H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2 H_2$. Après la fin de l'addition d'eau, on maintient l'agitation pendant 3 h, puis verse le mélange réactionnel dans un extracteur de Soxhlet. Par évaporation la solution éthérée abandonne le produit de réduction qui est ensuite cristallisé dans le méthanol.

La fonction alcool est caractérisée par spectroscopie infra rouge et RMN ainsi que par acétylation. La comparaison des spectres infrarouges montre que :

— l'une des deux bandes ν (C=O) disparaît lorsque l'on passe du diester de départ au produit de réduction

— dans le produit de réduction il apparaît une bande entre 3 400 et 3 600 cm^{-1} due probablement à la présence d'un groupement OH.

Le spectre RMN du produit de réduction présente deux pics caractéristiques :

— un doublet vers $5,5.10^{-6}$ attribuable au proton H (1) du groupement CH (1) OH (2);

— un doublet vers $3,2.10^{-6}$ attribuable au proton H (2) de ce même groupement.

Ces deux protons sont couplés entre eux, d'où la présence de deux doublets au lieu de deux singulets. Par ailleurs, l'échange de proton avec l'eau lourde D_2O provoque la disparition du doublet à $3,2.10^{-6}$ et l'apparition d'un singulet à $5,5.10^{-6}$ à la place du doublet précédent.

L'analyse élémentaire quantitative confirme que le produit obtenu est bien un diaryl-2.2 hydroxy-3 succinate de méthyle.

La fonction alcool a également été mise en évidence par acétylation. Cette réaction se fait quantitativement par ébullition dans un excès de chlorure d'acétyle :

$$H_3COCO-\underset{Ar}{\overset{Ar}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CHOH-COOCH_3 + CH_3-COCl \rightarrow H_3COCO-\underset{Ar}{\overset{Ar}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3 + HCl$$

Le spectre RMN du produit acétylé ne présente plus de pic vers $3,2.10^{-6}$, cependant que le singulet attribuable au proton H (1) du groupement CH (1) $OCOCH_3$ est déplacé vers les champs faibles, aux environs de $6,6.10^{-6}$. Ce déplacement s'explique par le fait que l'on remplace l'hydrogène du groupement hydroxyle par un groupement électroattractif $-COCH_3$. On note également l'apparition d'un singulet vers 2.10^{-6} attribuable aux trois protons de ce groupement acétyle.

Dans le tableau nous avons rassemblé quelques caractéristiques physiques des produits que nous avons préparés.

TABLEAU

Diaryl-2.2 butanetriols		Diaryl-2.2 hydroxy-3 succinate de méthyle						Diaryl-2.2 acétyloxy-3 succinate de méthyle		
F (°C)	Rdt (%) ([a])	F (°C)	Rdt (%) ([a])	ν(C=O) (cm^{-1}) ([b])	ν(OH) (cm^{-1}) ([b])	δ(CH) (10^{-6}) ([c])	δ(OH) (10^{-6}) ([c])	F (°C)	δ(CH) (10^{-6}) ([c])	δ(CH_3) (10^{-6}) ([c])
				1. — *p-tolyle*						
140	84,5	115	92	1740	3 510	5,5	3,2	147	6,55	1,95
				2. — *p-éthyl-phényle*						
(*)		64	83	1745	3 510	5,5	2,9	110	6,55	2
				3. — *p-isopropyl-phényle*						
127	76	118	53	{ 1735 1745 }	3 525	5,45	3,1	115	6,5	1,95
				4. — *Diméthyl-3.4 phényle*						
145	71	108	90	1740	3 510	5,45	3	120	6,5	1,95
				5. — *Diméthyl-2.4 phényle*						
177,5	75	161	84	1745	3 580	5,65	3,35	142	6,65	2
				6. — *p-méthoxy-phényle*						
128	96	130	75	{ 1735 1745 }	3 530	5,45	3,1	113	6,55	2
				7. — *p-éthoxy-phényle*						
(*)	–	135	96	1740	{ 3 500 3 560 }	5,45	3,1	86	6,55	2

N°s 1 à 7 : Nature du groupement Ar.

([a]) Calculé à partir du dioxosuccinate de méthyle.

([b]) Les spectres d'absorption infrarouge de tous ces composés ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » I. R. 9.

([c]) Les spectres RMN ont été réalisés à l'aide du spectromètre « Varian » T 60.

(*) Le bis-(*p*-éthoxyphényl)-2.2 butanetriol et le bis-(*p*-éthylphényl)-2.2 butanetriol n'ont pas encore pu être obtenus sous forme cristallisée.

Nous nous sommes enfin proposé d'étudier la saponification et l'hydrolyse acide des esters diaryl-2,2 hydroxy-3 succiniques. La saponification par la potasse méthanolique ne conduit pas aux diacides correspondants mais se fait avec coupure de la molécule en acide diarylacétique et acide glyoxylique — (cette scission est du même type que la scission « acide » des esters β-cétoniques).

$$Ar_2C(CO_2CH_3)(CHOH{-}CO_2CH_3) + 2\,KOH \rightarrow Ar_2CH{-}CO_2K + OHC{-}CO_2K + 2\,CH_3OH$$

Les acides diarylacétiques ont été obtenus précédemment [1]; quant à l'acide glyoxylique, il se dismute en milieu alcalin en acide oxalique et acide glycolique.

Par contre l'hydrolyse en milieu acide acétique-acide chlorhydrique concentrés permet bien d'accéder aux acides diaryl-2.2 hydroxy-3 succiniques ou acides diaryl-2.2 maliques.

$$Ar_2C(CO_2CH_3)(CHOH{-}CO_2CH_3) + 2\,H_2O \xrightarrow{(H^+)} Ar_2C(CO_2H)(CHOH{-}CO_2H) + 2\,CH_3OH$$

L'analyse élémentaire montre que ces diacides cristallisent tous avec une molécule d'eau. Par ailleurs, leur estérification par le méthanol en présence d'acide sulfurique concentré ou par le diazométhane permet bien de revenir aux diesters de départ. Les diaryl-2.2 hydroxy-3 succinates de méthyle étudiés ici subissent donc les mêmes hydrolyses alcaline et acide que l'ester diphényl-2.2 malique étudié par F. Salmon-Legagneur et coll. [[7], [8]].

(*) Séance du 18 août 1971.

(1) NGUYEN DINH AN et E. CERUTTI, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 500.
(2) R. F. NYSTROM et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1197.
(3) N. G. GAYLORD, *Reduction with complex metal hybrides*, Interscience Publishers Inc., New-York, 1956, p. 391.
(4) W. WISLICENUS, *J. Prak. Chem.*, 60, 1896, p. 54.
(5) J. DECOMBE, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1932, p. 54.
(6) *Synthèses organiques*, Masson et Cie, Paris, II, 1949, p. 327.
(7) F. SALMON-LEGAGNEUR et Y. OLIVIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1392.
(8) Y. OLIVIER, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rennes, 1964.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
La Bouloie, 25-Besançon,
Doubs.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de l'effet Hall dans le mercure et le gallium liquides par la méthode de Corbino.* Note (*) de MM. **Elie-Jacques Picard**, **Jean-Paul Velly** et Mlle **Anne-Marie Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les recherches sur l'effet Hall dans les métaux liquides, déjà entreprises au début du siècle, ont été reprises depuis quelques années par différents expérimentateurs [(1) à (8)]. Ces derniers utilisent la méthode classique déjà très éprouvée dans les expériences sur les semi-conducteurs et les métaux solides. A celle-ci nous avons préféré (14) la méthode de Corbino déjà exploitée par Perrier (9), Poppelbaum (10), Kleinmann (11), Fortini et Le Bourgeois [(12), (13)].

Nous nous sommes consacrés à l'étude des métaux liquides qui viennent immédiatement après les métaux solides dans l'échelle des mobilités de Hall, pour tester le dispositif expérimental déjà utilisé pour les électrolytes (15). Notre choix s'est porté sur le mercure et le gallium qui présentent l'avantage d'être liquides, le premier à la température ambiante et le second à une température voisine de celle-ci.

La méthode de mesure et l'appareillage sont ceux déjà décrits dans de récentes publications [(14), (15)]. Rappelons que la tension induite dans la bobine de détection dépend en particulier de l'amplitude et de la fréquence du courant dans l'échantillon. Nous nous limiterons ici à l'étude de l'influence de ces deux facteurs, étude réalisée avec deux bobines différentes :

— une bobine de 500 tours de fréquence de résonance :

$$F_0 > 150\ \text{kHz};$$

— une bobine de 4 000 tours de fréquence :

$$F_0 \simeq 14\ \text{kHz},$$

choisies pour leurs fréquences de résonance qui se situent, l'une à l'intérieur et l'autre à l'extérieur du domaine de fréquence étudié (3-50 kHz).

Résultats. — Avec des échantillons très purs de mercure et de gallium, en présence d'un champ magnétique continu d'induction constante et égale à 0,71 T, nous avons effectué des mesures :

— soit à différentes fréquences F;

— soit pour différentes intensités I.

Nous ne représentons ici que les courbes $V = f(I)$ à 3 et 20 kHz pour la bobine de 500 tours (*fig.* 1) et les courbes $V = f(F)$ avec $I = 0,75$ A pour celle de 4 000 tours (*fig.* 2).

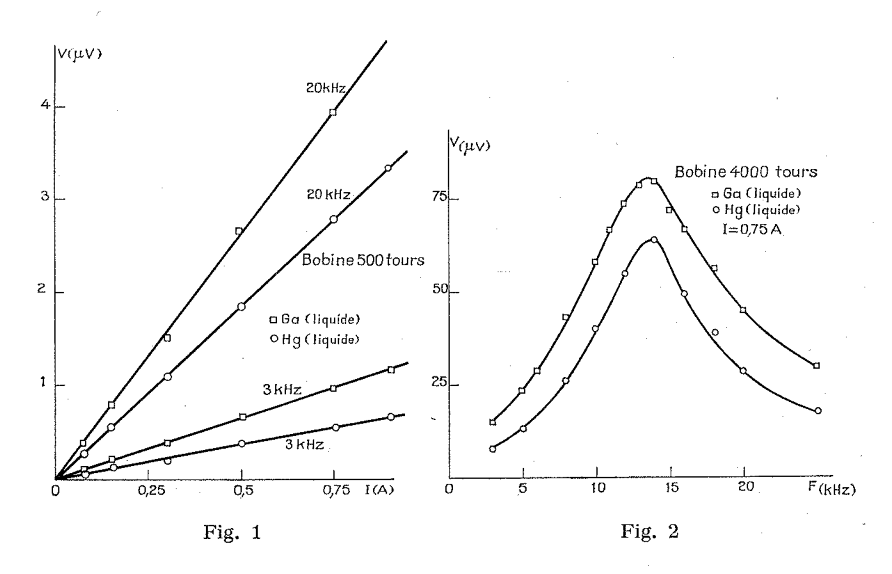


Fig. 1 Fig. 2

La mobilité de Hall μ_H, proportionnelle à la tension V se déduit simplement des courbes $V = f(I)$ pour lesquelles nous avons

$$\mu_H \approx \alpha(F),$$

$\alpha(F)$, pente d'une droite $V = f(I)$ relevée à une fréquence F donnée.

Les mobilités de Hall du mercure et du gallium liquides à différentes fréquences sont rassemblées dans le tableau I; nous avons tenu compte d'un facteur correctif lié à l'existence d'un couplage échantillon-bobine légèrement modifié par la nature de l'échantillon [15].

Discussion des résultats. — On remarque une augmentation très sensible des valeurs de μ_H :

— d'une part, aux fréquences supérieures à 30 kHz pour lesquelles l'influence de l'effet de peau et des capacités parasites n'est plus négligeable;

TABLEAU I

Bobine 500 tours			Bobine 4 000 tours		
	$10^4 \mu_H$ ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)			$10^4 \mu_H$ ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)	
F (kHz)	Hg	Ga	F (kHz)	Hg	Ga
3	0,82	1,52	3	0,83	1,57
5	0,81	1,62	5	0,80	1,58
10	0,89	1,58	8	0,90	1,61
15	0,90	1,55	10	0,87	1,57
20	1,02	1,56	12	0,89	1,60
25	1,11	1,66	14	1,12	1,60
30	0,98	1,68	16	1,02	1,50
40	1,28	1,63	18	0,98	1,52
50	1,35	1,70	20	0,94	1,57
			25	0,96	1,64

— d'autre part, au voisinage de la fréquence Fo, soit 14 kHz pour la bobine 4 000 tours; cette variation provient surtout de l'imprécision qui accompagne la détermination du facteur correctif.

Aux fréquences $F < 10$ kHz pour lesquelles les effets parasites sont moins importants nous avons d'abord calculé une valeur moyenne de μ_H et nous en avons déduit le coefficient de Hall :

$$R_H = \frac{\mu_H}{\sigma}.$$

Dans le tableau II nous comparons ces résultats à ceux obtenus par différents expérimentateurs par la méthode classique et au coefficient théorique R_0 calculé à partir du modèle de l'électron libre.

TABLEAU II

	R'_0	R'_H	Méthode	Référence
Mercure liquide	—7,66	—7,50	C. C.	(1)
		—7,35	C. A.	(2), (3)
		—9,34	C. A.	(4)
		—7,58	C. A.	(5)
		—7,66	C. A.	(6)
		—9,20	C. A.	(7)
		—7,66	C. A.	(8)
		—8,18	C. A.	(*)
Gallium liquide	—3,95	—3,91	C. A.	(2), (3)
		—3,83	C. A.	(5)
		—3,95	C. C.	(6)
		—4,10	C. A.	(8)
		—3,62	C. A.	(13)
		—4,05	C. A.	(*)

R'_0 et R'_H sont respectivement égaux à 10^{11} R_0 et 10^{11} R_H ($m^3.A^{-1}.s^{-1}$).
(*) Correspond à nos valeurs expérimentales.

Étant donné la simplicité du modèle adopté pour l'interprétation des résultats, l'accord avec le coefficient théorique R_0 est satisfaisant.

Cette étude, qui vient confirmer l'intérêt de la méthode de Corbino pour l'étude de l'effet Hall en milieu liquide, nous a conduits dans un premier temps à la détermination du coefficient de Hall du mercure et du gallium liquides. Une étude analogue réalisée à différentes températures devrait permettre l'observation des phénomènes de transition entre les phases liquides et solides des métaux étudiés.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) P. W. Kendall et N. E. Cusack, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 100 et 6, 1961, p. 419.
(2) G. Busch et Y. Tieche, *Phys. Kondens. Materie.*, 1, 1963, p. 78-104.
(3) G. Busch et H. J. Guntherodt, *Phys. Kondens. Materic.*, 4, 1967, p. 325-361.
(4) E. G. Wilson, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 989.
(5) A. J. Greenfield, *Phys. Rev. Lett.*, 16, 1966, p. 6.
(6) Y. I. Dutchack, O. P. Stetskin et I. P. Klyus, *Soviet Phys. Solid state*, 38, 1966, p. 455.
(7) R. G. Suchannek, *Rev. Sci. Instr.*, 37, 1966, p. 589.
(8) A. A. Andreev et A. R. Regel, *Fiz. Tverdogo Tela*, U. S. S. R., 8, 1966, p. 3681.
(9) A. Perrier, *Helv. Phys. Acta*, 24, 1951, p. 637.
(10) W. J. Poppelbaum, *Thèse*, Université de Lausanne, 1953.
(11) D. A. Kleinmann et A. L. Schawlow, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 12, 1961, p. 2176.
(12) A. Fortini et A. Le Bourgeois, *J. Phys. Rad.* (*appl.*), 23, 1962, p. 163 A et 25, n° 11, 1964, p. 175 A.
(13) A. Le Bourgeois, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1963.
(14) J. P. Velly, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1476.
(15) E. J. Picard, J. P. Velly et A. M. Martin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1044.

Laboratoire
de Physique des Liquides,
U. E. R.,
« Sciences de la Matière et de la Mer »,
avenue Le Gorgeu,
29-Brest,
Finistère.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude expérimentale de l'influence des orientations relatives des cristaux sur l'énergie intergranulaire des joints de flexion dans l'aluminium.* Note (*) de MM. **Gilbert Hasson** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'énergie intergranulaire des joints de flexion d'axe [001] et [011] a été mesurée par la méthode du nœud triple sur des triristaux orientés d'aluminium 99,998 % recuits à 640°C.
Les variations, avec la désorientation entre grains, de l'énergie intergranulaire mesurée sont en accord satisfaisant avec celles déduites d'un calcul théorique des structures et énergies de joint dans les métaux purs.

Aux températures voisines de la température de fusion, les mouvements atomiques sont suffisamment rapides pour que la configuration formée par trois joints concourants le long d'une droite Δ atteigne son état d'équilibre. Les forces de tension interfaciale tangentes à chaque interface et les

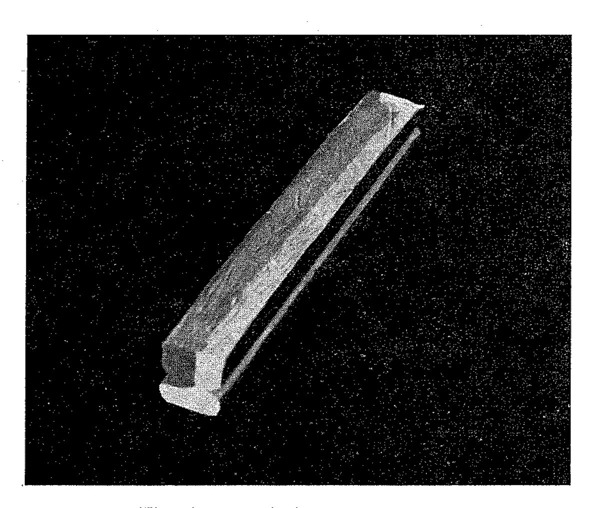


Fig. 1. — Tricristal d'axe [011].

couples dûs à l'anisotropie de cette tension interfaciale s'équilibrent alors au nœud triple : on peut montrer que ces grandeurs satisfont de ce fait à la relation

$$\sum_{i=1}^{3} \gamma_i \vec{t}_i + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_i \vec{n}_i = 0,$$

dite relation d'Herring (1), dans laquelle $\vec{t}_i$ et $\vec{n}_i$ sont les vecteurs unitaires situés dans le plan perpendiculaire à Δ, tangent et normal à l'interface i, γ_i et $(\partial\gamma/\partial\varphi)_i$ des quantités caractéristiques de l'interface; γ_i est la tension

interfaciale ou énergie intergranulaire, $(\partial\gamma/\partial\varphi)_i$ est un couple dû à l'anisotropie de cette énergie.

Dans la mesure où les termes d'anisotropie peuvent être négligés, la relation d'Herring permet de calculer l'énergie intergranulaire de deux des interfaces en fonction de celle du troisième, dès que l'on connaît les angles d'équilibre des trois joints au nœud triple.

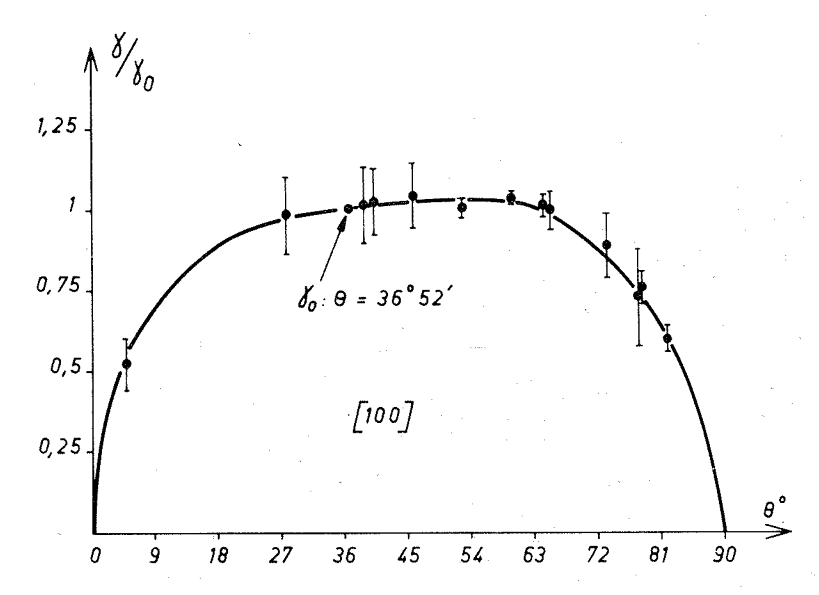


Fig. 2. — Variations avec la désorientation θ de l'énergie intergranulaire des joints de flexion d'axe [001] rapportée à l'énergie du joint de flexion d'axe [001] de désorientation 37°.

Cette méthode a été appliquée à la mesure de l'énergie des joints de flexion d'axe [001] et [011] dans des tricristaux orientés isoaxiaux d'aluminium 99,998 %. Ces tricristaux sont fabriqués par solidification contrôlée en four horizontal de barreaux d'aluminium fondus en nacelle d'alumine, sous vide de 10^{-3} Pa. Le germe tricristallin est constitué d'un bicristal et d'un monocristal juxtaposés, dont l'alignement des axes est assuré à environ 30′ près. Ce germe est soudé sous vide au barreau polycristallin par chauffage à haute fréquence. Les tricristaux fabriqués sont contrôlés aux rayons X par la méthode de Laue en retour et éventuellement soumis à des corrections d'axe.

L'axe géométrique coïncide sensiblement avec l'axe de flexion commun aux trois joints (*fig.* 1).

Le barreau, tricristallin sur toute sa longueur (150 mm), est ensuite découpé en lamelles de 2 mm d'épaisseur environ par sciage électrolytique,

puis poli électrolytiquement et recuit sous un vide de 10^{-4} Pa à 640°C, pendant des durées suffisantes pour que la configuration des joints au nœud triple cesse d'évoluer.

Les angles d'équilibre entre les traces d'attaque thermique des joints sont mesurés, au nœud triple, par microscopie optique ($G = 500$). La précision est estimée à $\pm$ 1°. Les énergies intergranulaires sont alors calculées à l'aide de la relation d'Herring en négligeant les termes d'anisotropie.

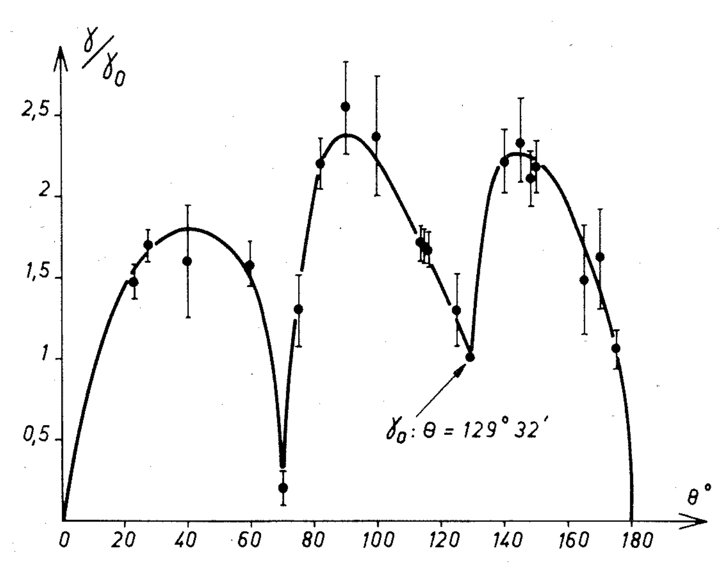


Fig. 3. — Variations avec la désorientation de l'énergie intergranulaire des joints de flexion d'axe [011] rapportée à l'énergie du joint de flexion d'axe [011] de désorientation 129°30'.

Tous les tricristaux fabriqués permettent de rapporter les énergies intergranulaires à celle d'un joint de référence dont l'énergie est notée γ_0. Les caractéristiques de ce joint de référence sont décrites sur les figures 2 et 3. La désorientation θ entre grains est mesurée entre directions [100].

La courbe de la figure 2 montre que l'énergie intergranulaire à 640°C des joints de flexion d'axe [001] ne dépend de l'angle θ que pour les valeurs de θ voisines de 0 à 90°. Dans le domaine des joints de grand angle ($20° < \theta < 70°$), cette énergie est sensiblement constante.

En ce qui concerne les joints d'axe [011], on observe, sur la figure 3, que l'énergie dépend fortement de la désorientation, d'une part, comme précédemment, pour les joints peu dbsorientés (θ voisin de 0 et 180°), d'autre part au voisinage des désorientations $\theta = 70°32'$ et 129°28' qui correspondent aux macles de plan { 111 } et { 113 }.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur le plan théorique par une méthode variationnelle de calcul des structures et énergies intergranulaires décrites antérieurement [(2), (3)].

Une étude est actuellement en cours dans le but de mesurer et calculer les termes d'anisotropie que nous avons négligés et de corriger éventuellement les valeurs obtenues expérimentalement.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) C. Herring, *Physics of Powder Metallurgy*, Mc Graw-Hill, New-York, 1951, p. 143.
(2) G. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1048.
(3) G. Hasson, J.-B. Guillot, B. Baroux et C. Goux, *Phys. Stat. Sol.*, (A), 2, 1970, p. 551.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne,
Loire.

MÉTALLURGIE. — *Influence de l'écart-type du diamètre spatial des cristaux sur leur croissance isotherme dans un agrégat polycristallin.* Note (*) de MM. **Claude Lacour** et **Max Paulus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Ce travail théorique a pour but l'étude de l'influence de l'écart-type du diamètre des cristaux σ sur leur croissance dans un agrégat polycristallin, l'expérience montrant que σ tend vers une valeur limite σ_{lim} en fonction du temps. Nous montrons que la vitesse d'accroissement du carré de la médiane du diamètre des cristaux est fonction de σ et qu'elle passe par un maximum pour une valeur de l'écart-type initial égal à 0,72 dB. Enfin, nous établissons une loi donnant le diamètre des cristaux en fonction du temps et de σ. Le coefficient préexponentiel variant avec le temps, la détermination de la puissance de t et de l'énergie d'activation se trouve faussée, quand on ne tient pas compte des variations de σ.

1. Variations de l'écart-type du diamètre des cristaux. — La loi de croissance des cristaux dans un agrégat polycristallin est couramment représentée par l'équation (1). Équation dans laquelle la puissance de t est trouvée différente de l'unité par certains expérimentateurs :

$$\bar{\bar{d}}_3^2 - \bar{\bar{d}}_{3(0)}^2 = \frac{K_0\, t \exp\left(-\dfrac{Q}{RT}\right)}{T}, \tag{1}$$

$\bar{\bar{d}}_3$, $\bar{\bar{d}}_{3(0)}$, médiane du diamètre spatial des cristaux aux temps $t = t$ et $t = 0$.

On a montré [(1), (2)] que K_0 est fonction, non seulement des caractéristiques atomiques des cristaux k_1 mais aussi de l'écart-type σ de leur diamètre exprimé en décibels [équation (2)], les variations de K_0 en fonction de σ étant représentées par l'équation (3),

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \left(z_i - \bar{\bar{z}}\right)^2}{N}}, \tag{2}$$

N, nombre de cristaux; $z_i = 10 \log (d_3/d)$; $d = 1$ µm ; $\bar{\bar{z}}$, moyenne des z_i ;

$$K_0 = \frac{k_1 \sigma}{k_2^{\sigma}}, \qquad k_2 = 10^{0,6} \simeq 4 \quad [(1), (2)]. \tag{3}$$

La figure 1 montre les variations de K_0 en fonction de σ. K_0 représente en fait la vitesse d'accroissement du carré de la médiane des cristaux $\bar{\bar{d}}_3$. Cette figure montre clairement que le carré de la vitesse de croissance des cristaux (K_0) passe par un maximum pour $\sigma = 1/\log . 10^{0,6} \simeq 0,72$.

L'expérience montre, d'autre part, que l'écart-type initial évolue en fonction du temps et tend vers une valeur limite σ_{lim}. La valeur la plus fréquemment observée pour σ_{lim} est de $\simeq 1,5$ dB. L'existence de cette valeur limite peut s'expliquer de la façon suivante :

Au début du traitement de croissance, dans un agrégat à σ faible les plus petits cristaux décroissent au profit des plus gros, sans qu'il y ait

diminution du nombre total de cristaux [3]. Il s'ensuit une augmentation notable de σ et une très faible variation du diamètre moyen. Par contre, dès que le nombre des cristaux N décroît leur médiane $\bar{\bar{z}}$ croît et en conséquence, comme le montre la relation (2') obtenue à partir de la relation

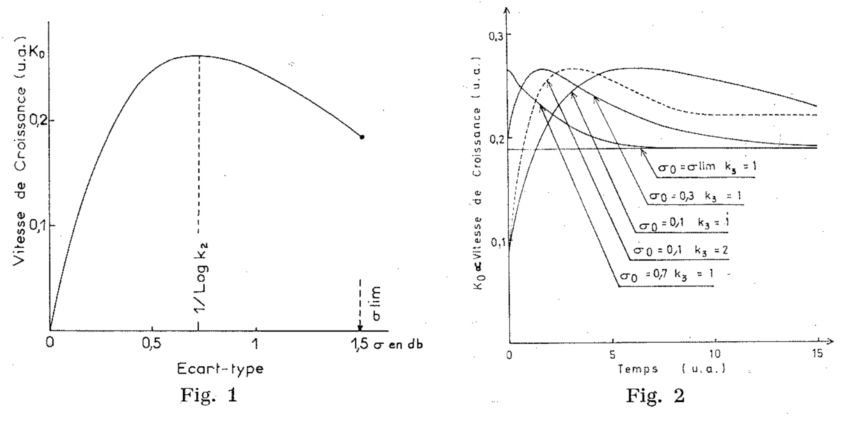


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Vitesse d'accroissement du carré de la médiane du diamètre des cristaux en fonction de leur écart-type exprimé en décibels.

Fig. 2. — Variation de la vitesse de croissance des cristaux en fonction du temps de traitement isotherme et de la valeur de l'écart-type initial.

classique (2), σ tend vers une limite qui est atteinte lorsque la différence des deux termes sous le radical reste constante en fonction du temps,

$$(2') \qquad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} z_i^2}{N} - \bar{\bar{z}}^2}.$$

En considérant les conditions aux limites suivantes :

$$t = 0 \Rightarrow \sigma = \sigma_0; \quad t \to \infty \Rightarrow \sigma \to \sigma_{\text{lim}}; \quad \sigma_0 = \sigma_{\text{lim}} \Rightarrow \sigma = \sigma_{\text{lim}}, \quad \forall t.$$

Les variations de l'écart-type en fonction du temps, à une température donnée, peuvent être représentées par la relation (4)

$$(4) \qquad \sigma = \sigma_{\text{lim}} - \frac{|\sigma_{\text{lim}} - \sigma_0|}{(1 + \sigma_0)^{k_3 t}}.$$

k_3, coefficient permettant la correspondance avec l'expérience en fonction des caractéristiques du matériau et des conditions de traitement.

Si l'on porte cette expression de σ dans la relation (3) on obtient, à un coefficient près, les variations du carré de la vitesse de croissance des cristaux en fonction du temps, de l'écart-type initial et de l'écart-type limite. La figure 2 fait apparaître le passage de K_0 par un maximum pour toutes les valeurs de $\sigma_0 < 0{,}72$ et l'influence du coefficient k_3.

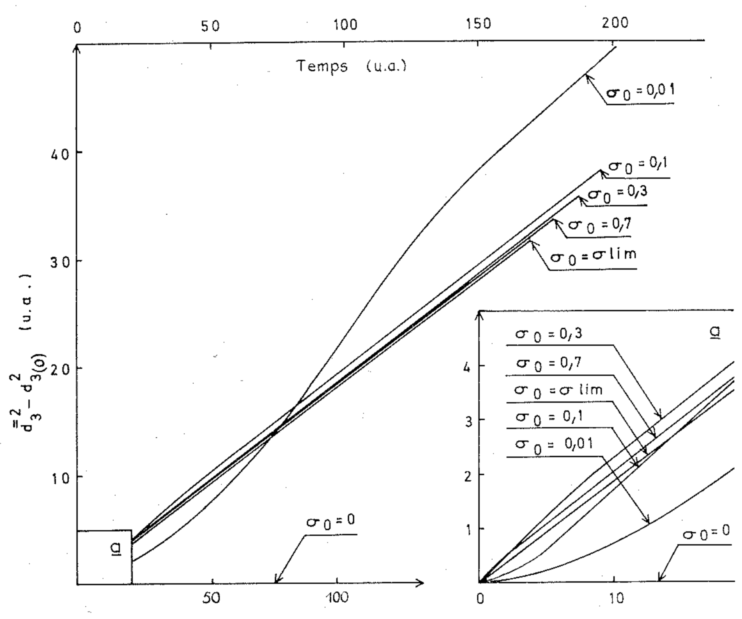


Fig. 3. — Évolution du diamètre des cristaux en fonction du temps de traitement isotherme et de l'écart-type initial.

2. Loi de croissance tenant compte des variations de l'écart-type. — La substitution de K_0 dans l'équation (1) par son expression en fonction de σ, σ_0, σ_{lim}, nous permet d'exprimer la loi de croissance en tenant compte de ces différents paramètres. Il vient

$$(5)\qquad \bar{\bar{d}}_3^2 - \bar{\bar{d}}_{3(0)}^2 = \frac{k_1 \exp\left(-\dfrac{Q}{RT}\right)}{T} \int_0^t \frac{\sigma_{\text{lim}} - \dfrac{|\sigma_{\text{lim}} - \sigma_0|}{(1+\sigma_0)^{k_3 t}}}{k_2^{\sigma_{\text{lim}} - \frac{|\sigma_{\text{lim}} - \sigma_0|}{(1+\sigma_0)^{k_3 t}}}}\, dt.$$

Par intégration on obtient la loi de croissance (5′) que traduisent les courbes de la figure 3,

$$(5')\qquad \bar{\bar{d}}_3^2 - \bar{\bar{d}}_{3(0)}^2 = \frac{k_1 \exp\left(-\dfrac{Q}{RT}\right)}{k_3 . k_2^{\sigma_{\text{lim}}} \log(1+\sigma_0)\, T}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{\log k_2}\left(\exp \frac{(\sigma_{\text{lim}} - \sigma_0)\log k_2}{(1+\sigma_0)^{k_3 t}} - \exp(\sigma_{\text{lim}} - \sigma_0)\log k_2\right) \right.$$

$$+ \sigma_{\text{lim}}\, k_3 \log(1+\sigma_0)\, t$$

$$\left. - \sigma_{\text{lim}} \sum_{n=1}^{n=n} \frac{(\log k_2)^n (\sigma_{\text{lim}} - \sigma_0)^n}{n . n!} \left[\frac{1}{(1+\sigma_0)^{n k_3 t}} - 1\right] \right\}.$$

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — 1° L'équation (5') ainsi que les courbes de la figure 3 font apparaître l'intérêt qu'il pourrait y avoir à réduire la valeur de l'écart-type initial pour diminuer la vitesse de croissance des cristaux [(4), (5)], mais elle montre aussi que si le temps de traitement isotherme est suffisamment long, le diamètre moyen des cristaux est d'autant plus grand que leur écart-type initial est faible.

2° Dans l'expression du diamètre des cristaux en fonction du temps certains expérimentateurs sont amenés à adopter des puissances de $t \neq 1/2$. Ces résultats peuvent s'expliquer par des écarts-types initiaux, des agrégats polycristallins, différents.

3° La mesure de l'énergie d'activation suppose le coefficient pré-exponentiel constant. Or nous venons de montrer l'influence de σ_0 sur K_0. La détermination de l'énergie d'activation peut donc se trouver faussée.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) P. FELTHAM, *Acta Metallurg.*, 5, n° 2, 1957, p. 97-105.

(2) M. PAULUS, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 63, 1963, p. 141-183, + 6 pl. h. t.

(3) Au début de la croissance, nous considérons un agrégat réel, ne contenant pas de cristaux extrêmement petits par rapport à la médiane.

(4) M. PAULUS et C. LACOUR, *Z. Angew. Phys.*, 21, n° 1, 1966, p. 39-45.

(5) C. LACOUR et M. PAULUS, *J. Cryst. Growth.*, 3, n° 4, 1968, p. 814-817.

C. N. R. S.,
Groupe d'Étude et de Synthèse des Microstructures,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Structure et mécanisme de formation des couches obtenues au cours d'une nitruration par bombardement ionique d'aciers inoxydables.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Lebrun**, **Henri Michel** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons examiné la structure des couches obtenues par nitruration ionique d'aciers inoxydables du type 18-10, et mis en évidence cinq sous-couches successives. Nous proposons un mécanisme de formation.

La nitruration d'aciers du type 18-10 ou d'alliages ternaires équivalents est effectuée, soit en atmosphère d'ammoniac, soit au contact d'un mélange azote-hydrogène sous une pression de quelques torrs, dans une décharge électrique obtenue à l'aide d'une différence de potentiel de 700 V environ. Le bombardement ionique échauffe l'échantillon qui est maintenu pendant 1 h à 530°C, ce qui permet de développer une couche de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

L'étude de cette couche a été effectuée simultanément par diffraction des rayons X, diffraction des électrons en transmission et en réflexion, microscopie électronique sur répliques et sur lames minces, analyse ponctuelle à la microsonde électronique et microdureté. L'ensemble de ces techniques nous a permis d'analyser sa structure fine et d'en donner la description suivante :

— En surface, se trouve une zone de 4 à 5 μm d'épaisseur, très riche en deux phases nitrures isomorphes des structures Fe_4N et Fe_2N. Les valeurs des paramètres cristallins (Fe_4N : $a = 3{,}75$ Å) et l'analyse ponctuelle montrent que ces nitrures sont très substitués et de formules générales $(Fe, Cr, Ni)_4N$ et $(Fe, Cr, Ni)_2N$.

La dureté de cette sous-couche (n° I), qui est identique à la « couche blanche » souvent très développée par les procédés de nitruration classique, est limitée à 800 HV environ.

— Immédiatement sous-jacente, existe une sous-couche (n° II) constituée d'austénite ayant une teneur en azote correspondant pratiquement à la saturation à cette température ($a = 3{,}63$ Å). Cette sous-couche épaisse de 5 μm environ a été étudiée au microscope électronique sur lames minces et répliques d'extraction. Elle contient une fine dispersion de nitrure de chrome Cr N.

La sous-couche suivante (n° III) est, dans un acier 18-10, la plus épaisse. Elle est constituée d'un mélange d'austénite, de ferrite et de nitrure de chrome Cr N. Elle a parfois une structure fibreuse normale à la surface de l'échantillon (*fig.* 1).

— La proportion de nitrure de chrome diminue progressivement au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface. Ce composé laisse place (sous

couche n° IV) à une zone constituée d'un agrégat microcristallisé, d'une phase ferritique pauvre en azote ($a = 2,86$ Å) et d'une phase austénitique sursaturée en azote ($a = 3,68$ Å). Les diagrammes de microdiffraction de ces phases sont constitués d'anneaux pratiquement continus. Les observations en fond noir montrent que les cristallites ont des dimensions de quelques dizaines d'angströms (*fig.* 2).

Enfin, on remarque une sous-couche (n° V) constituée d'austénite pauvre en azote mais très écrouie. Cet écrouissage est révélé par une densité importante de dislocations et surtout par la présence de nombreuses micromacles mécaniques [112], (111). Cette austénite écrouie est évidemment plus dure que l'austénite mère (*fig.* 3 *a* et 3 *b*).

L'existence et l'importance de ces diverses sous-couches dépendent de la composition de l'alliage et de la température de nitruration : elles varient en particulier avec la concentration en nickel comme le montre le diagramme de la figure 4. Cette évolution et le fait que la sous-couche IV (austénite + ferrite) a globalement la même composition en éléments métalliques que l'austénite mère nous permet de proposer le mécanisme de formation de couche suivant :

Ce sont les conditions cinétiques favorables, notamment la teneur importante de l'alliage en fer et le fait que la teneur en azote nécessaire à la formation des nitrures de fer soit nettement plus faible que celle qu'exige la formation d'autres nitrures, qui sont responsables du développement en surface des nitrures isomorphes de Fe_2 N et Fe_4 N. Ces nitrures fragiles, et formés en surface, ne provoquent pas un accroissement de dureté important et n'induisent pas de contraintes dans la matrice sous-jacente dans laquelle les concentrations relatives en éléments métalliques sont identiques à celles de l'alliage à cœur. L'austénite se sature seulement en azote puis un fin précipité de nitrure de chrome s'y forme.

Explication de la Planche

Fig. 1. — Sous-couche III. Lame mince observée au microscope électronique. Fine précipitation de nitrures de chrome Cr N dans une matrice austénitique d'un acier à 18 % de chrome et 10 % de nickel nitruré pendant 2 h à 530°C dans un mélange à 20 % d'azote et 80 % d'hydrogène. A l'intérieur de chaque grain les nitrures ont une structure fibreuse.

Fig. 2. — Cliché de microdiffraction des électrons montrant la structure finement cristallisée de la sous-couche IV constituée d'un agrégat de ferrite et d'austénite. Les deux premiers anneaux (110) ferrite et (111) austénite sont séparés. Acier austénitique nitruré 2 h dans NH_3 à 530° C.

Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Micromacles mécaniques (111), [112] observées, en fond clair et en fond noir, au microscope électronique dans la matrice auténitique située juste au-dessous de la sous-couche IV d'un acier 18-10 nitruré 2 h à 530°C dans un mélange N_2 20% + H_2 80 %.

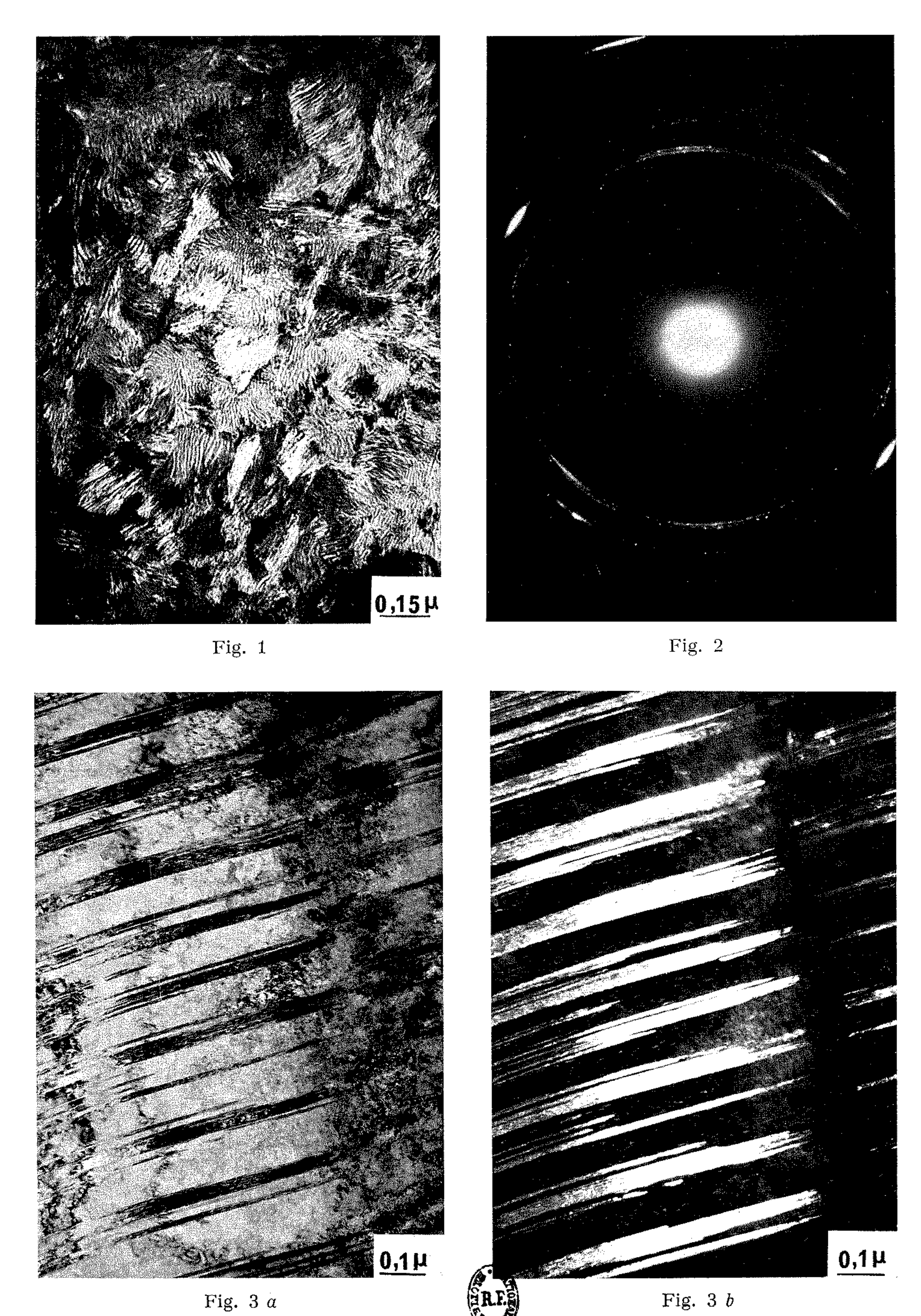
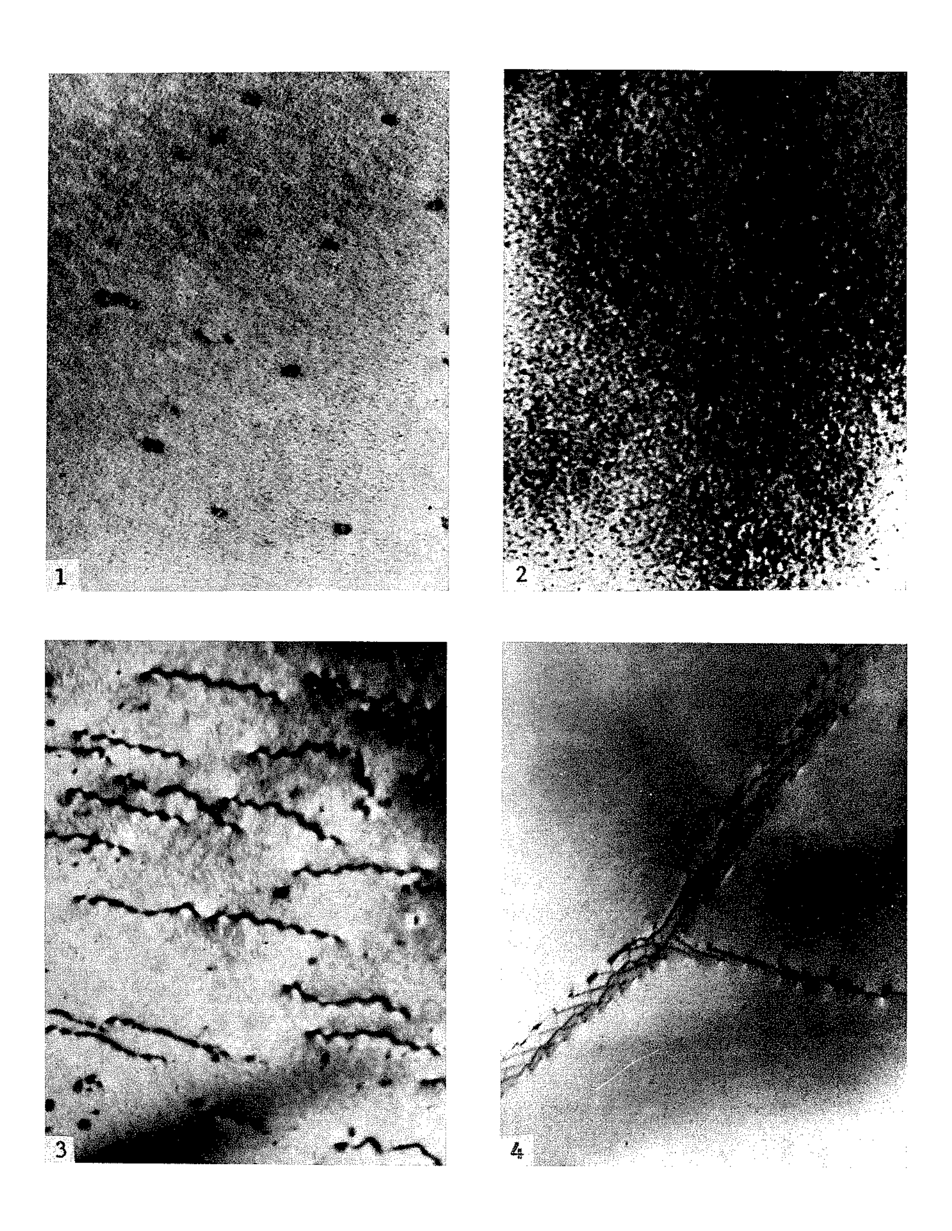


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3 *a*

Fig. 3 *b*


1
2
3
4

L'augmentation de volume qui résulte de la formation de cette couche développe des contraintes qui peuvent être partiellement accommodées par déformation plastique et qui conduisent :

— à une déstabilisation de l'austénite avec apparition de ferrite, d'austénite sursaturée en azote et de nitrures de chrome (sous-couche III). Ces nitrures disparaissent lorsque la teneur en azote devient trop faible et il reste alors seulement le mélange de ferrite et d'austénite sursaturée en azote

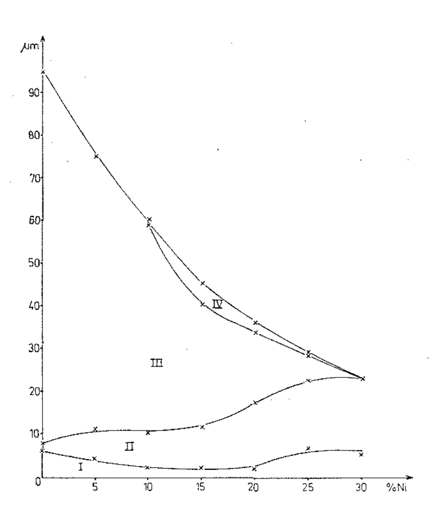


Fig. 4. — Évolution de l'épaisseur de la couche et des diverses sous-couches formées sur les alliages à 18 % de chrome en fonction de la teneur en nickel. La nitruration a été effectuée pendant 4 h à 530°C dans l'ammoniac.

(sous-couche IV). Cet enrichissement très important de l'austénite en élément interstitiel au cours de sa transformation avait déjà été mis en évidence pendant la transformation bainitique d'aciers au carbone et au silicium [1];

— à une déformation plastique importante de l'austénite principalement par micromaclage mécanique, ce qui s'explique en partie par la présence d'azote qui limite la mobilité des dislocations. Remarquons que ce micromaclage apparaît aussi lorsque la nitruration est effectuée à une température plus élevée (650°C) pour laquelle l'austénite est stable. Cette déformation plastique est provoquée par les contraintes de compression dues au développement de la couche superficielle riche en azote et peut-être aussi par les contraintes qui apparaissent au cours du refroidissement de l'échantillon.

La transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ mise en évidence dans la sous-couche (n° IV) est induite par les déformations plastiques. Bien qu'elle soit de nature

différente, puisqu'elle se produit par germination et croissance, on peut penser que le stade de germination est assez semblable à celui que l'on rencontre dans la transformation martensitique induite par déformation plastique. Plusieurs auteurs [(2), (3)] ont montré l'importance de l'énergie de faute d'empilement sur le mécanisme de cette transformation : pour certaines valeurs de l'énergie de faute, un micromaclage mécanique apparaît et conduit à la germination de la phase cubique centrée. L'énergie de faute d'empilement dépend en particulier de la température et de la concentration en interstitiels. Elle croît avec la température (2). L'observation du micromaclage mécanique à des températures élevées suggère que l'azote interstitiel diminue l'énergie de faute d'empilement.

L'accroissement de la concentration en nickel stabilise la phase γ et supprime progressivement toute possibilité de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par déformation plastique, ce qui se traduit par la disparition progressive des sous-couches III et IV au profit de la sous-couche II. Une élévation de température a qualitativement le même effet.

L'extrapolation à 950°C des valeurs expérimentales des coefficients de diffusion de l'azote dans le fer α montre qu'à cette température il est environ 50 fois plus grand que dans le fer γ. La disparition de la ferrite lorsqu'on élève, soit la concentration en nickel, soit la température se traduit par un ralentissement important de la cinétique globale, donc par une diminution de l'épaisseur totale de la couche mise en évidence sur le diagramme de la figure 4.

(*) Séance du 24 mai 1971.

(1) J. M. Schissler et G. Métauer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1162.
(2) Lecroisey, *Thèse*, Nancy, 15 mars 1971.
(3) B. J. Thomas, *Met. Corr. Ind.* 531, 1969, p. 363 et 532, 1969, p. 405.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E. N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Ge_3N_4-Ga_2O_3. Note (*) de Mmes **Marie-Thérèse Fournier**, **Andrée Arbus**, MM. **Jacques Fournier** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par réaction dans l'état solide du système Ge_3N_4-Ga_2O_3 a permis la mise en évidence d'une phase oxyniture de formule $Ge_3Ga_8N_2O_{15}$ dont les raies X sont interprétables dans un système orthorhombique avec $a = 8,24$ Å, $b = 9,54$ Å, $c = 3,50$ Å. La décomposition thermogravimétrique à l'air de cette phase conduit à isoler un germanate de gallium de formule $Ge_3Ga_8O_{18}$.

L'étude du système Ge_3N_4-Ga_2O_3 a été conduite dans l'état solide par l'exploration systématique des mixtes préalablement pastillés sous 10 t/cm². Les réactions sont effectuées à l'air durant 15 h, les meilleurs résultats étant obtenus à 1100°C. Il convient de noter ici que la présence de l'oxyde de gallium stabilise le nitrure de germanium normalement décomposé dès 850°C dans ces conditions ([1]). Les réactions sont suivies par spectrographie X (appareil « CGR » θ 60) et par dosage d'azote (méthode de Dumas) et des éléments métalliques.

Le germanium est dosé par gravimétrie du germanolybdate de tétraphényl arsonium ([2]).

Le gallium est dosé par gravimétrie de l'oxyde ([3]).

TABLEAU I

θ	$\frac{I}{I_1}$	$d_{exp.}$	d_{calc}	*hkl*
7,60	37	5,82	5,84	0 1 1
9,29	50	4,77	4,77	0 2 0
10,77	25	4,12	4,12	2 0 0
12,13	45	3,66	3,67	0 0 2
13,21	28	3,37	3,38	2 1 1
14,72	20	3,03	3,01	2 2 0
15,41	60	2,89	2,89	0 2 2
15,86	60	2,82	2,81	1 2 2
16,45	22	2,72	2,71	2 0 2
17,43	100	2,57	2,57	3 0 1
18,85	42	2,38	2,38	0 4 0
19,13	47	2,35	2,35	1 0 3
19,82	15	2,27	2,27	0 4 1
20,69	12	2,18	2,19	0 2 3
21,16	12	2,13	2,13	3 3 0
25,40	12	1,79	1,79	0 1 4
26,80	10	1,71	1,71	0 2 4
28,62	17	1,61	1,61	5 0 1
29,64	23	1,56	1,56	4 4 0
31,91	25	1,46	1,46	0 0 5
32,12	25	1,45	1,45	0 4 4
32,44	25	1,43	1,43	0 1 5

Dans ces conditions, seul le mixte $Ge_3N_4/Ga_2O_3 = 1/4$ conduit à une phase oxynitrure. Les résultats des analyses conduisent à attribuer au produit blanc obtenu la formule $Ge_3Ga_8N_2O_{15}$.

$Ge_3Ga_8N_2O_{15}$.	N_2 calculé.......	2,68 %	N_2 trouvé........	2,64 %
	Ge »	20,87	Ge »	20,80
	Ga »	53,45	Ga »	53,25
	Prise de masse...	1,95	Prise de masse...	1,99

Le spectre X est relevé (tableau I). Il présente des raies interprétables dans un système orthorhombique avec les paramètres $a = 8{,}24$ Å, $b = 9{,}54$ Å, $c = 3{,}50$ Å.

La densité, mesurée par pycnométrie dans le xylène ortho est $d_4^{20} = 3{,}69$ ($d_{\text{calc}} = 3{,}78$), ce qui entraîne un nombre de motifs par maille $Z = 8$.

Le résidu du dosage d'azote (effectué à 1250°C) est un produit blanc dont le spectre nous est inconnu. Une décomposition thermogravimétrique à l'air, à 150°/h à l'aide d'une thermobalance « Adamel » TH 59 conduit à un produit de spectre X identique dès 1 130°C. Les analyses donnant les résultats suivants, conduisent à penser à l'obtention d'un germanate de gallium de formule $Ge_3Ga_8O_{18}$ d'après l'équation de décomposition :

$$Ge_3Ga_8N_2O_{15} + 3/2\ O_2 \rightarrow Ge_3Ga_8O_{18} + N_2.$$

$Ge_3Ga_8O_{18}$.	Ge calculé........	20,45 %	Ge trouvé.........	20 ,40 %
	Ga »	52,46	Ga »	52,40
	Prise de masse....	1,92	Prise de masse....	1,91

Nous avons vérifié la possibilité d'obtention d'un tel germanate par le chauffage à l'air du mixte $GeO_2/Ga_2O_3 = 3/4$. Cette synthèse fournit $Ge_3Ga_8O_{18}$ après 8 h à 1200°.

TABLEAU II

Relevé des raies $Ge_3Ga_8O_{18}$

θ	$\frac{I}{I_1}$	d_{exp}	θ	$\frac{I}{I_1}$	d_{exp}
7,65..........	5	5,7860	18,52..........	5	2,4249
8,09..........	5	5,4733	19,24..........	40	2,3374
9,34..........	5	4,7460	20,72..........	10	2,1770
10,82..........	1	4,1030	21,19..........	10	2,1309
11,24..........	5	3,9516	21,57..........	5	2,0951
12,16..........	35	3,6566	21,99..........	20	2,0570
12,37..........	20	3,5955	22,54..........	10	2,0093
13,24..........	30	3,3630	22,99..........	10	1,9721
14,75..........	20	3,0259	24,36..........	5	1,8674
14,94..........	10	2,9877	24,94..........	5	1,8266
15,56..........	35	2,8714	25,44..........	10	1,7930
15,89..........	70	2,8132	26,81..........	10	1,7077
16,48..........	25	2,7152	27,51..........	10	1,6675
17,45..........	100	2,5685	28,68..........	10	1,6049

Les raies du spectre X de ce germanate sont relevées (tableau II).

Conclusions. — L'étude du système Ge_3N_4-Ga_2O_3 conduit à la mise en évidence d'une seule phase oxynitrure de formule $Ge_3Ga_8N_2O_{15}$ dont les raies X sont interprétables dans un système orthorhombique avec $a = 8{,}24$ Å, $b = 9{,}54$ Å, $c = 3{,}50$ Å. Cette phase, stable jusqu'à 1 130°, se décompose ensuite à l'air pour conduire au germanate de gallium $Ge_3Ga_8O_{18}$ dont le spectre X est relevé.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) A. Arbus, M. T. Fournier, J. Fournier et M. Capestan (à paraître).
(2) J. P. Labbé, *Ann. Chim.*, 10, nos 7-8, 1965.
(3) Charlot et Béziers, *Anal. Quant. Min.*, 1965, 4, p. 753.

Service de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et structure de quelques arylidène épicamphres.* Note (*) de MM. **Francis Labruyère** et **Charles Bertrand**, transmise par M. Georges Champetier.

Quelques dérivés benzylidèniques du (—)-épicamphre ont été préparés en vue d'une étude comparative avec les dérivés homologues du (+)-camphre. Par spectrographie (RMN, ultraviolet, infrarouge et DC), nous avons pu préciser la configuration et la conformation de ces composés et observer notamment une déformation importante du système conjugué.

Préparation. — Le (—)-épicamphre a été obtenu par réduction à l'amalgame de sodium du (—)-hydroxyépicamphre préparé selon Fleming et Woodward à partir de la camphoquinone [(1), (2)].

Pour préparer les arylidène épicamphres nous avons utilisé une méthode sembable à celle permettant l'obtention des arylidène camphres [(3), (4)]. Nous ajoutons lentement à 20° l'aldéhyde dans une solution toluénique d'épicamphre sodé obtenu à partir de 2 g d'épicamphre et de 1,1 g d'amidure de sodium.

Formule générale des arylidène épicamphres

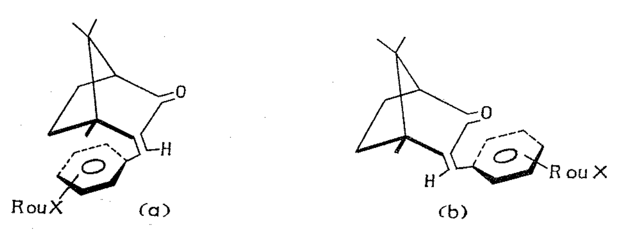
Le produit huileux obtenu est repris par l'éthanol. Les arylidène épicamphres que nous avons obtenus apparaissent sous forme de cristaux blancs et présentent les constantes suivantes :

Tableau I

	F (°C)	$[\alpha]_D^{20}$ (Dioxanne)
I. Benzylidène épicamphre	126	—514
II. *o*-chlorobenzylidène épicamphre	145	—484
III. *o*-toluylbenzylidène épicamphre	76	—382
IV. *m*-chlorobenzylidène épicamphre	75	—360
V. *p*-chlorobenzylidène épicamphre	95	—270

Remarque. — Dans les queues de cristallisation de ces arylidène épicamphres nous avons remarqué la présence d'un autre composé difficile à purifier et dont l'étude est en cours.

CONFIGURATION ET CONFORMATION. — Deux configurations (*a*) et (*b*) sont possibles au niveau de la double liaison C=C.



Les résultats obtenus par spectrométrie de RMN sont en accord avec la forme (*a*). En effet le spectre présente dans le cas du parachlorobenzylidène épicamphre :

— un signal à $7,3.10^{-6}$ d'intensité I = 5 H attribuable aux quatre protons aromatiques et au proton méthylénique. Ce dernier se trouve dans ce cas plus déblindé alors que dans la forme (*b*) il devrait se déplacer vers les champs forts et s'écarter ainsi du massif des protons aromatiques.

TABLEAU II

Spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge.
(λ nm, ν en cm^{-1}).

	Ultraviolet (Dioxanne)				ultraviolet (Éthanol)				Infrarouge (CCl_4)	
	$n \to \pi^*$		$\pi \to \pi^*$		$\pi \to \pi^*$		$A_{1g} \to B_{1u}$			
Produits	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
I.........	340	130	276	14 500	280	13 000	229	6 500	1730	1643
II.........	343	87	263	9 000	266	8 500	230	9 000	1740	1660
III.........	340	125	270	9 250	275	7 500	232	7 500	1739	1652
IV.........	344	120	272	13 500	275	12 250	230	8 500	1733	1646
V.........	342	162	280	17 750	283	16 000	222	9 250	1732	1644

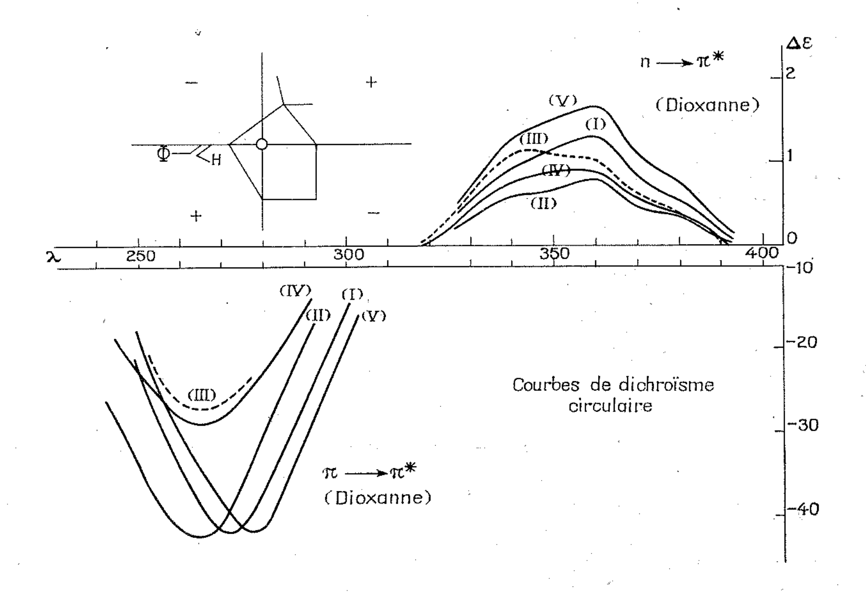
TABLEAU III

Dichroïsme circulaire.

	$n \to \pi^*$ (Dioxanne)		$\pi \to \pi^*$ (Dioxanne)		$\pi \to \pi^*$ (Éthanol)	
	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$
I. Benzylidène épicamphre.........	359	+1,31	273	—41,2	279	—37,5
II. *o*-chlorobenzylidène épicamphre...	358	+0,83	260	—41,2	264	—26,5
III. *o*-tuloylbenzylidène épicamphre...	356	+1,20	268	—26,2	270	—18,7
	342	+1,12	–	–	–	–
IV. *m*-chlorobenzylidène épicamphre..	358	+0,92	266	—30	270	—26,2
	345	+0,90	–	–	–	–
V. *p*-chlorobenzylidène épicamphre..	359	+1,68	278	—41,2	283	—37,5
	348	+1,57	–	–	–	–

L'étude des spectres d'absorption ultraviolette, infrarouge et de dichroïsme circulaire, nous permet de confirmer ces résultats.

Ces spectres montrent l'existence d'un système conjugué maximal pour les produits (I) et (V), et minimal pour le produit (II) substitué en ortho. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ a été confirmée par l'effet bathochrome observé en solution dans l'éthanol.



Le dichroïsme circulaire a permis d'autre part de préciser la conformation de ces arylidène épicamphres de structure (*a*).

Tous ces dérivés présentent des bandes d'absorption dichroïque assez semblables, avec un effet Cotton positif pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ et négatif pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du système C=C—C=O.

L'effet Cotton négatif très intense pour cette dernière transition montre que le système conjugué est déformé suivant une hélice gauche. Ces fortes intensités de $\Delta\varepsilon$ sont à comparer en valeur absolue aux valeurs nettement plus faibles obtenues pour les arylidène camphres.

Benzylidène camphre........	+20,5	*p*-chlorobenzylidène camphre.......	+20,5
Benzylidène épicamphre.....	—37,5	*p*-chlorobenzylidène épicamphre.....	—37,5

La déformation de ce système conjugué est donc plus intense pour les dérivés de l'épicamphre. Ceci peut s'expliquer par la proximité du groupement méthyle et du noyau phényle. Cet encombrement qu'on ne retrouve pas dans les dérivés du camphre, oblige le système C=C—Φ à s'écarter du plan du carbonyle.

La transition $n \rightarrow \pi^*$ présente un effet Cotton positif, maximal pour le dérivé *p*-chlorosubstitué (V), minimal pour le dérivé *o*-chlorosubstitué (II).

Le groupement isopropylidénique et la double liaison se situant dans des octants de même signe, nos résultats ne peuvent s'interpréter qu'en utilisant la règle inverse des octants déjà signalée par Sotiropoulos pour l'étude des arylidène camphres [4].

Dans notre cas la projection de la molécule suivant un plan perpendiculaire au C=O rend compte du signe positif du dichroïsme pour la transition $n \rightarrow \pi^*$.

La rotation du noyau phényle, maximale pour le dérivé (II) par suite de la présence d'un chlore en ortho, peut rendre compte de la diminution de la valeur de $\Delta\varepsilon$ lorsque l'on compare successivement les produits (II), (IV) et (V). Du fait de cette rotation une partie du noyau phényle passe dans l'octant supérieur négatif apportant ainsi une contribution négative à l'effet Cotton.

La valeur de $\Delta\varepsilon$ plus forte pour le composé (V), chlorosubstitué en para, que pour le composé (I), peut s'expliquer par l'augmentation du moment électrique de transition qui croît de (I) à (V) [ε_{max} (V) = 162 > ε_{max} (I) = 125].

L'interprétation de ces résultats est en accord avec la forme (*a*). Cependant comme nous l'avons signalé au cours de la préparation, il se forme aussi en faible quantité un deuxième produit qui pourrait correspondre à la forme (*b*). Les difficultés d'isolement et de purification ne nous permettent pas encore de l'affirmer.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) I. Fleming et R. B. Woodward, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 1289.
(2) J. Bredt et M. Bredt-Savelsberg, *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 2214.
(3) A. Haller, *Comptes rendus*, 113, 1891, p. 22.
(4) J. Sotiropoulos, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1968.

Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de dérivés insolubles de la chymotrypsine.* Note (*) de MM. **Eric Brown**, **André Racois**, **Roger Joyeau**, **Alain Bonte** et **Jean Rioual**, présentée par M. Henri Normant.

Les polyméthacrylates d'iodo-2 éthyle ou d'iodo-4 *n*-butyle (Poliodals) réagissent sur les α ou δ-chymotrypsines pour donner des dérivés insolubles doués d'activité enzymatique. Un dérivé insoluble du chymotrypsinogène-A a été préparé de la même façon, mais il n'a pas été possible de le transformer en chymotrypsine active par traitement à la trypsine.

Nous avons décrit récemment les propriétés de nouveaux dérivés insolubles de l'uréase ([1]) et de la trypsine ([2]) que nous avions préparés en faisant réagir ces enzymes Enz—NH_2 sur des supports réactifs d'un type nouveau, les polyméthacrylates d'iodo-4 *n*-butyle (*poliodals*-4) Pol—CH_2—I, selon le schéma probable :

$$\text{Pol—CH}_2\text{—I} + \text{Enz—NH}_2 \rightarrow \text{Pol—CH}_2\text{—NHEnz} + [\text{HI}]$$

Tout dernièrement, nous avons préparé des homopolymères et des copolymères (avec le méthacrylate de méthyle) du méthacrylate d'iodo-2 éthyle. Ces polymères, *les poliodals*-2, ainsi que les *poliodals*-4 ci-dessus, ont été utilisés dans le but de préparer des dérivés insolubles des chymotrypsines α et δ, du chymotrypsinogène A, de l'α-amyloglucosidase et de la catalase. Nous allons décrire ci-après les résultats obtenus dans ce domaine.

1. α et δ-chymotrypsines. — Un certain nombre de combinaisons insolubles chymotrypsine-support macromoléculaire ont été décrites dans la littérature [([3]) à ([6])] et dont l'activité enzymatique résiduelle (AER) ne dépassait pas, dans certains cas, 10 % de l'activité de l'enzyme initiale.

Le greffage d'α-chymotrypsine lyophilisée (50 mg par essai) sur les *poliodals*-2 *ou* 4 (1 g par essai) a été réalisé en présence d'acide phényl-3 propionique (inhibiteur compétitif et réversible de l'enzyme), en solution tampon borax 0,1 M à divers pH (8 et 8,5), pendant des temps variables (1 à 36 h) et à différentes températures (2 à 20°). Les dérivés insolubles ainsi obtenus étaient finalement récupérés par simple filtration.

L'activité chymotrypsique des dérivés insolubles a été mesurée à pH 8 par titrage à la soude de l'acide carboxylique libéré par hydrolyse enzymatique de l'ester éthylique de la N-acétyl L-tyrosine (ATEE) ([6]).

Pour un même support macromoléculaire, la masse d'enzyme fixée est d'autant plus importante que le pH, le temps ou la température de fixation sont plus élevés, ce qui entraîne parallèlement une diminution d'autant plus grande de l'activité enzymatique du dérivé insoluble. De plus, pour un même polymère, dans des conditions identiques de pH, de temps ou de température, le taux de fixation de la chymotrypsine est plus important

en l'absence d'inhibiteur, mais l'activité enzymatique est relativement plus faible pour le dérivé insoluble ainsi obtenu. Des études ont montré que les masses d'enzyme fixée étaient légèrement plus élevées pour les homopolymères que pour les copolymères. Enfin, le *poliodal*-4 fixe davantage d'enzyme que le *poliodal*-2, ce qui montre que le groupement $—CH_2—I$ est d'autant plus réactif vis-à-vis des enzymes que la chaîne latérale qui le relie au support macromoléculaire est plus longue.

Finalement, il semble que les conditions de fixation les plus avantageuses soient les suivantes : 24 h à 2° et à pH 8, en présence d'inhibiteur et avec le *poliodal*-4 comme support. Dans ces conditions, le taux de fixation de l'enzyme par rapport à la masse mise en œuvre (50 mg) est de 28 % pour une AER de 17 %.

Des études cinétiques ([7]) ont montré que la fixation de la δ-chymotrypsine sur les poliodals entraînait une diminution notable de la constante de vitesse k_{obs} de cette enzyme avec, corrélativement, une augmentation importante de la constante de Michaelis K_M. Enfin, des études d'inhibition ([7]) de la δ-chymotrypsine insolubilisée indiquent que le nombre de sites actifs présents a diminué par rapport à l'enzyme originelle, ce qui tend à établir que les groupements $CH_2—I$ réagissent sur les enzymes de façon non spécifique et ne se limitent pas à l'alcoylation pure et simple des groupements $—NH_2$ libres en position ε de la lysine.

Une même solution de δ-chymotrypsine (50 mg au départ) a été traitée successivement par deux fractions de *poliodal*-4 dans les conditions habituelles (24 h à 2° et à pH 8), afin d'étudier comment variaient le taux de fixation et l'AER au cours d'essais successifs. Si le premier dérivé obtenu était analogue aux dérivés déjà décrits ci-dessus, par contre, le deuxième se caractérisait par une AER plus importante (34 % contre 13 % pour le premier dérivé). Ceci semblerait indiquer que le polymère fixe les petites molécules protéiques (impuretés ou enzyme dénaturée) préférentiellement aux molécules normales d'activité maximale.

2. Chymotrypsinogène-A. — On sait que la trypsine catalyse la transformation du chymotrypsinogène inactif en chymotrypsine active ([8]).

Nous avons effectué des greffages de chymotrypsinogène-A (50 mg) sur le *poliodal*-4 (1 g) de la façon habituelle et nous avons constaté que la masse de zymogène fixé variait de 18 à 22,5 mg et qu'elle augmente quand le pH croît. Tous les essais d'activation trypsique selon la littérature ([8]) du chymotrypsinogène insolubilisé se sont révélés infructueux. Ces échecs suggèrent que le zymogène est fixé sur le polymère de telle façon que la coupure d'activation ne puisse être réalisée. Par contre, nous avons utilisé avec succès un de nos dérivés insolubles de la trypsine ([2]) pour activer du chymotrypsinogène-A pur, en opérant dans des conditions opératoires semblables à celles qui font intervenir la trypsine soluble. Dans ces conditions, le chymotrypsinogène a fourni avec un rendement quantitatif une chymotrypsine d'activité maximale.

3. Catalase et α-amyloglucosidase. — Schejter et Bar-Eli (9) ont déjà préparé une catalase insoluble possédant une AER de 10 % par précipitation de l'enzyme au moyen d'un agent de réticulation bifonctionnel, le glutaraldéhyde. En ce qui nous concerne, nous avons tenté un greffage de la catalase du foie de bœuf (lyophilisée) sur le *poliodal*-4 dans les conditions habituelles (50 mg d'enzyme pour 1 g de polymère, 16 h à 4° et à pH 8). L'activité a été mesurée par dosage de l'eau oxygénée (substrat) non décomposée au moyen de $KMnO_4$ (10). Le polymère isolé en fin d'opération ne présentait aucune activité catalasique, mais par contre l'activité originelle était retrouvée tout entière dans le surnageant.

De façon analogue, nous avons tenté une fixation d'α-amyloglucosidase sur le *poliodal*-4, en présence d'ions Ca^{++} (48 h à température ambiante et à pH 8) et en utilisant les mêmes quantités de réactifs que ci-dessus. L'activité enzymatique a été mesurée par dosage à la liqueur de Fehling du glucose libéré par hydrolyse enzymatique d'amidon « Frodex » (substrat). Nous avons pu constater qu'après fixation, 1 g de dérivé insoluble présentait la même activité que 5 mg d'enzyme libre. Compte tenu du manque de précision inhérent à la méthode de dosage, ce résultat doit être considéré comme pratiquement négatif.

4. Conclusion. — Les poliodals fixent moins de chymotrypsine que de trypsine et l'activité résiduelle des dérivés insolubles obtenus est nettement moindre que dans le cas de l'uréase ou de la trypsine.

Le chymotrypsinogène insolubilisé n'a pu être activé et il n'a pas été possible d'obtenir des dérivés insolubles et actifs de la catalase et de l'α-amyloglucosidase : ces résultats semblent indiquer que les *poliodals* ne peuvent être employés avec succès qu'avec les protéases.

Enfin, il est vraisemblable que le groupement $—CH_2—I$ ne réagit pas de façon spécifique sur les NH_2 libres en position ε de la lysine, mais qu'au contraire, la fixation peut très bien se faire sur les sites actifs et les divers groupements fonctionnels disponibles dans les enzymes utilisées.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) E. Brown, A. Racois et H. Gueniffey, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2139.
(2) E. Brown et A. Racois, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1047.
(3) H. D. Brown, A. B. Patel et S. K. Chattopadhyay, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2, 1968, p. 231.
(4) R. Axen et J. Porath, *Nature*, 210, 1966, p. 367.
(5) T. Wagner, C. J. Hsu et G. Kelleher, *Biochem. J.*, 108 (5), 1968, p. 892.
(6) A. S. Lindsey, *J. Macromol. Sc.-Revs. Macromol. Chem.*, C 3 (1), 1969, p. 1.
(7) G. Kay et M. D. Lilly, *Biochem. Biophys. Acta*, 198, 1970, p. 276.
(8) G. Ghelis, Travaux non publiés.
(9) A. Schejter et A. Bar-Eli, *Arch. Biochem. Biophys.*, 136, 1970, p. 325.
(10) R. K. Bonnichsen, B. Chance et H. Theorell, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 685.

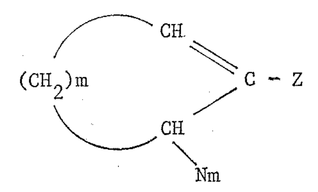
Laboratoire de Synthèse organique,
C. S. U., Centre Universitaire,
route de Laval, 72-Le Mans, Sarthe
et *Société RAPIDASE,*
59-Seclin, Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Exemple de couplage allylique dans des cyclo-oléfines substituées de taille variable.* Note (*) de MM. **Alain Laplanche** et **Frédéric Venien**, présentée par M. Henri Normant.

La comparaison des valeurs lues et calculées selon Garbisch des constantes de couplage ^3J et ^4J allylique dans des morpholino-(m + 3) halogéno-1 cyclènes-1 de taille variable, permet une approche de la conformation de ces molécules.

De nombreux travaux [(1) à (4)] résumés par Sternhell (5), ont montré qu'il était possible d'atteindre la conformation des cyclooléfines en reliant la valeur de la constante de couplage ^3J, la valeur et le signe de la constante de couplage allylique ^4J, à l'angle Φ formé par le proton du cycle et le plan du groupement éthylénique (*fig.* 1).

Par ailleurs, l'action de la morpholine sur des composés bicycliques comportant un cycle propanique gem-dihalogéné conduit à des morpholino (m + 3) halogéno-1 cyclènes-1 (6),



avec Z = Cl ou Br, Nm = radical morpholino, m = 3, 4, 5, 6.

Dans une telle série nous disposons d'un angle Φ variable avec la taille du cycle ainsi que d'un enchainement constant présentant :

— un ^4J allylique entre le proton porté par le carbone lié à la morpholine et le proton vinylique;

— un ^3J entre le proton vinylique et les protons méthyléniques situés en α,

et permettant une approche du problème conformationnel.

On peut schématiser la molécule ainsi (*fig.* 1) et, en faisant abstraction des autres méthylènes du cycle, on admet que l'on a un système global ABMX avec $J_{AM} = J_{BM} = 0$.

En négligeant le couplage allylique, on considère que le proton vinylique est la partie X d'un système ABX.

Pour une conformation privilégiée du cycle (démontrée demi-chaise dans des cas analogues), on a deux conformations définies par la position pseudo-axiale ou pseudo-équatoriale de l'amine.

Les spectres présentent un massif entre 1,5 et $2{,}2.10^{-6}$ comprenant H_A, H_B et les protons méthyléniques (la partie AB du système ABX est complexe), les deux massifs de la morpholine vers 2,5 et $3{,}6.10^{-6}$ entre

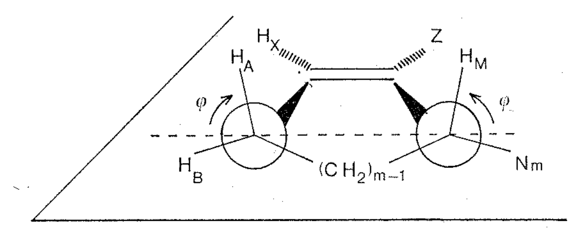


Fig. 1

lesquels apparaît le massif mal résolu de H_M et enfin les signaux de proton H_X vers 6.10^{-6}. La présence des méthylènes du cycle complique l'analyse du spectre et les expériences de double irradiation n'ont permis que de vérifier les attributions. On ne dispose donc que de δH_X, $J_{AX} + J_{BX}$, $|J_{MX}|$, et une valeur approximative de δH_M. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I [(*), (**)]

m	Z	δH_X	$\sim \delta H_M$	$J_{AX} + J_{BX}$	$\lvert J_{MX} \rvert$	Aspect du signal de H_X
3.	Cl......	5,95	3,2	7,8	1,5	Doublet de triplet
	Br.....	6,24	3,2	7,8	1,5	» »
4.	Cl......	6,03	2,9	14,2	1,3	Dédoublement d'un doublet de doublet
	Br.....	6,28	3,1	14,2	1,0	Dédoublement d'un doublet de doublet
5.	Br.....	6,14	3,0	15,6	~0	Doublet de doublet
6.	Ci......	5,87	3,3	17,3	0	Triplet
	Br.....	6,15	3,1	17,3	0	»

(*) Mesures obtenues à partir de solutions dans CCl_4 à l'aide d'un appareil « J. E. O. L. » JNM-C 60 H.

(**) Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, par rapport au TMS utilisé comme référence interne; les constantes de couplage sont exprimées en hertz.

En utilisant les relations proposées par Garbisch [4] pour le calcul des ^3J et des ^4J dans les cyclooléfines, il est possible de discuter les résultats et de tenter une interprétation. Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau II.

Si l'on compare $J_{AX} + J_{BX}$ à $\Sigma\,{}^3J$ calculé, la corrélation est assez bonne et les structures de cycle postulées sont cohérentes. L'effet des substituants halogène et amine ne perturbe que peu la relation de Garbisch.

TABLEAU II (**)

m	Φ	³J	Σ ³J	⁴J	⁴J moyen
3.	40°	5,0	7,7	—0,33	—1,21
	80	2,7		—2,10	
4.	15	6,44	13,54	1,04	—0,13
	135	7,10		—1,30	
5.	25	5,87	14,48	0,60	—0,13
	145	8,61		—0,86	
6.	35	5,26	15,23	0	—0,23
	155	9,97		—0,47	

(**) Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, par rapport au TMS utilisé comme référence interne; les constantes de couplage sont exprimées en hertz.

Pour $m = 3$ et 6 l'allure du spectre et le fait que ^4J observé soit de l'ordre de grandeur de ^4J moyen calculé, suggère la présence de deux conformations dans des proportions voisines.

Pour $m = 4$ et 5, l'aspect des signaux de H_X et le fait que pour $m = 4$, ^4J observé soit différent de ^4J moyen calculé, semblent dire que les populations des conformations possibles sont différentes. Le manque de signe de J_{MX} ne nous permet pas d'attribuer la conformation privilégiée.

Il semble donc que l'encombrement et les effets de polarisation apportés par l'halogène et l'amine ne soient pas suffisants dans tous les cas pour orienter vers un conformère privilégié. Des études sont actuellement poursuivies au laboratoire afin de préciser ces résultats.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) G. P. NENSOROFF et S. STERNHELL, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6117.
(2) G. V. SMITH et H. KRILOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2016.
(3) L. D. HALL et L. F. JOHNSON, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 883.
(4) E. W. GARBISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5561.
(5) S. STERNHELL, *Quat. Rev.*, 23, 1969, p. 237.
(6) A. LAPLANCHE et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1462.

Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie
de Rennes,
avenue du Général Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du dérivé organozincique du bromo-1 pentadiène-2.4 sur les cétones et les aldéhydes. Application de la réversibilité de la réaction à la préparation d'alcools tertiaires et secondaires β, δ-diéthyléniques du type* $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)RR'$. Note (*) de MM. **François Gérard** et **Philippe Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

En faisant subir un traitement thermique aux alcoolates qui résultent de la condensation de certains aldéhydes et cétones avec le dérivé zincique du bromo-1 pentadiène-2.4, il est possible d'obtenir des alcools purs de type **4**.

Il a été récemment montré [1] que dans l'action d'une cétone sur le dérivé zincique du bromo-1 pentène-2, préparé au sein du THF selon Gaudemar [2], on obtenait, après hydrolyse, un mélange de deux alcools β-éthyléniques dont la composition varie avec la température et la durée de contact des réactifs par suite du caractère réversible de la réaction de condensation. En faisant subir au mélange d'alcoolates zinciques un traitement essentiellement thermique, il nous a même été possible, avec certaines cétones [3], d'obtenir uniquement l'alcool « linéaire » **1** qui correspond à l'alcoolate thermodynamiquement le plus stable.

$$C_2H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)RR' \quad (\mathbf{1})$$

A partir du dérivé métallique d'un halogéno-1 pentadiène-2.4, deux alcools **3** et **4** peuvent, en principe, prendre naissance lors de son action sur un aldéhyde ou une cétone.

$$(\mathbf{2})\quad \begin{array}{c} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2X \\ \downarrow \\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2M \end{array} \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ R{-}CO{-}R'} \left\{ \begin{array}{ll} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle RR'C(OH)}{\underset{|}{CH}}{-}CH{=}CH_2 & (\mathbf{3}) \\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)RR' & (\mathbf{4}) \end{array} \right.$$

Nous avons précédemment montré que l'action du dérivé magnésien du chlorure **2** (X = Cl) (au sein de l'éther) sur l'aldéhyde hexylique [4] et l'action du dérivé zincique du bromure **2** (X = Br) (au sein du THF) sur l'aldéhyde hexylique, l'aldéhyde benzoïque et la cyclohexanone [5] conduisaient, lorsqu'on opère dans les conditions usuelles, uniquement à l'alcool « ramifié » **3**.

La réaction de condensation en série organozincique devant être, ici aussi, réversible, il semblait possible d'atteindre assez facilement des alcools de type **4**, compte tenu de la stabilisation supplémentaire qu'apporte aux alcoolates « linéaires » le système de doubles liaisons conjuguées. Nous rapportons ici les résultats obtenus à ce jour avec diverses cétones et aldéhydes.

Cas des cétones. — Dans chaque cas l'alcoolate obtenu après condensation à 0° a été agité 3 h à température ambiante : une fraction a alors été hydrolysée tandis que le reste a été porté durant 45 h à 60° avant d'être hydrolysé (tableau I).

Tableau I

	3 h à 20°C/THF			3 h à 20°C/THF + 45 h à 60°/THF		
	Rdt %	**3** (%)	**4** (%)	Rdt %	**3** (%)	**4** (%)
CH_3—CO—CH_3	67	100	–	60	40	60 (*)
Cyclohexanone	61	>99	<1	53	3	97
CH_3—CO—CH_2—CH $(CH_3)_2$	65	>99	<1	48	–	100
C_2H_5—CO—C_2H_5	54	93	7	45	–	100
n-C_3H_7—CO—*n*-C_3H_7	82	90	10	67	–	100
n-C_4H_9—CO—*n*-C_4H_9	70	90	10	58	–	100
CH_3—CO—iso-C_3H_7	90	83	17	56	–	100
$(CH_3)_2C$=CH—CO—CH_3	56	70	30	78	–	100
iso-C_3H_7—CO—iso-C_3H_7	71	–	100	66	–	100
iso-C_4H_9—CO—iso-C_4H_9	64	–	100	60	–	100

(*) Par contre, on obtient uniquement l'alcool **4** quand on maintient l'alcoolate zincique durant 5 h à 100° au sein du HMPT; Rdt 62 %.

Cas des aldéhydes. — Nos premiers essais ont porté sur l'aldéhyde heptylique. Lorsque la réaction de condensation est réalisée dans les conditions usuelles, on obtient uniquement l'alcool « ramifié » **3** ($R = H$, $R' = n\,C_6H_{13}$). En chauffant l'alcoolate durant 45 h à 60°, au sein THF, ainsi que nous l'avions fait pour les cétones, ils ne se forme que très peu d'alcool **4**. Afin d'augmenter la proportion d'alcool **4**, nous avons réalisé plusieurs essais : l'alcoolate, au sein du THF, a été additionnné d'un autre solvant, avant d'être chauffé à 60°. Une certaine quantité de THF a parfois été distillée afin de pouvoir atteindre une température de 100° (tableau II).

Tableau II

Conditions opératoires	**3** (%) ($R = H$, $R' = n$-C_6H_{13})	**4** (%)
THF, 45 h à 60°	93	7
THF, 120 h à 60°	64	36
THF + DME, 45 h à 60°	74	26
THF + DME, 240 h à 60°	59	41
THF + HMPT, 45 h à 60°	74	26
Toluène, 5 h à 100°	6	94
Diglyme, 15 h à 100°	–	100
HMPT, 5 h à 100°	–	100

Compte tenu de la facilité avec laquelle le HMPT peut être éliminé par lavage à l'aide d'une solution diluée d'acide sulfurique ([6]), les essais suivants, réalisés avec divers autres aldéhydes, ont été réalisés en chauffant à 100° durant 5 h les alcoolates zinciques au sein du HMPT (tableau III).

TABLEAU III

	3 h à 20°C/THF			3 h à 20°C/THF + 5 h à 100°C/HMPT		
	Rdt %	**3** (%)	**4**	Rdt %	**3** (%)	**4** (%)
H—CHO	(*)	100	–	62	100	–
CH_3—CHO	61	100	–	47	100 (**)	–
C_2H_5—CHO	68	100	–	38	2	98
C_6H_5—CHO	70	100	–	64	3	97
C_3H_7—CHO	70	100	–	34	–	100
iso-C_3H_7—CHO	64	100	–	55	–	100
n-C_6H_{13}—CHO	74	100	–	41	–	100
CH_3—CH=CH—CHO	28	100	–	19	–	100

(*) Dans ce cas, l'emploi du trioxyméthylène nécessite un chauffage de 12 h à 60° (5) (Rdt 70 % à partir du bromo-1 pentadiène-2.4).
(**) Même résultat après 15 h à 100°.

Compte tenu de l'échec que nous avons rencontré avec le formol et l'aldéhyde acétique, ainsi que de la nécessité de réaliser avec les alcoolates dérivant des aldéhydes et de l'acétone un traitement thermique plus énergique qu'avec les alcoolates dérivant des cétones autres que l'acétone, on voit que plus le groupement carbonylé est encombré, plus il est facile d'atteindre les conditions où la réaction de condensation est réversible.

On remarque que les rendements en alcools de type **4** sont systématiquement plus faibles au départ des aldéhydes qu'au départ des cétones : ce résultat est vraisemblablement dû à une réaction parasite de crotonisation plus rapide au niveau des aldéhydes à 100° qu'au niveau des cétones à 60°.

Nous généralisons actuellement cette étude en considérant l'action de divers organométalliques α, γ-diéthyléniques sur les dérivés carbonylés.

(*) Séance du 6 septembre 1971.
(1) PH. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1077.
(2) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(3) F. BARBOT et PH. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1682.
(4) PH. MIGINIAC, *Ann. Chim.*, [13], 7, 1962, p. 445.
(5) L. MIGINIAC-GROIZELEAU, PH. MIGINIAC et CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3560.
(6) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Groupe de Recherches,
de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polymérisation de l'acétoxy-2 dioxaphospholanne-1.3.2. Étude du mécanisme.* Note (*) de M. **Aurelio Munoz** et Mlle **Marie-Thérèse Boisdon**, transmise par M. Max Mousseron.

Les produits intermédiaires de la polymérisation de l'acétoxy-2 dioxaphospholanne-1.3.2 ont été caractérisés. Une suite de réactions est proposée.

L'acétoxy-2 dioxaphospholanne-1.3.2 (I) se polymérise pour donner des composés de structure (II) [δ $^{31}P = -17.10^{-6}$ (1)]. Nous nous sommes attachés dans ce travail à identifier les produits intermédiaires de la polymérisation afin d'en établir les différents stades. Dans ce but, les échantil-

(I) : cycle dioxaphospholanne P—O—COCH$_3$

(II) : [—CH$_2$CH$_2$O, O— ; O=P, C(CH$_3$)(OCOCH$_3$), O=P ; —CH$_2$CH$_2$O, O—]

lons de (I) ont été chauffés à 80-90° et examinés à différents intervalles de temps par spectrographie infrarouge et RMN ^{31}P.

Étude infrarouge. — Elle a eu pour résultat de démontrer la formation d'anhydride acétique dès les premières heures de chauffage (bande $\nu_{C=O}$ à 1820 cm^{-1}) ainsi que d'un composé du phosphore tétracoordiné (bande $\nu_{P=O}$ à 1280 cm^{-1}).

Étude RMN ^{31}P. — Elle est résumée dans la figure 1.

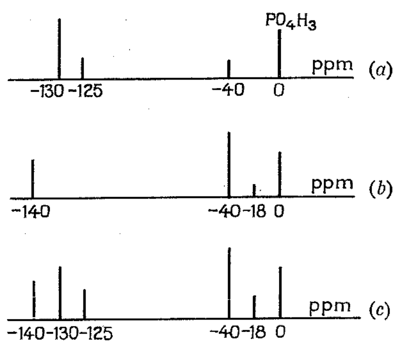


Fig. 1

(*a*) Spectre de (I) après 1 h de chauffage à 90°.
(*b*) Spectre de (I) après 6 h de chauffage à 90°.
(*c*) Spectre du mélange [CH$_3$CO—O—COCH$_3$ + (III)] après 2 jours à la température ordinaire.

Le signal à $\delta = -125.10^{-6}$ pourrait correspondre au pyrophosphite (III) [$\delta = -121{,}4.10^{-6}$ (2)] et le signal à $\delta = -18.10^{-6}$ au polymère final (1). Dans un premier temps (*fig.* 1 *a*), il se formerait un mélange d'anhydride

acétique ($\nu_{C=O}$ à 1820 cm^{-1}) et de pyrophosphite (III) qui réagiraient ensemble pour donner naissance à un phosphonate à $\delta = -40.10^{-6}$ et un phosphite à $\delta = -140.10^{-6}$ (*fig.* 1 *b*), lesquels réagiraient à leur tour pour former le polymère final (réactions A).

A : 2 (I) P–O–COCH$_3$ $\xrightarrow{A_1}$ [(III) P–O–P + CH$_3$CO–O–COCH$_3$] $\xrightarrow{A_2}$ (δ = −40 ppm) + (δ = −140 ppm) $\xrightarrow{A_3}$ (δ = −18 ppm)

La suite des réactions A_1 et A_2 est vérifiée par la réaction mole à mole de l'anhydride acétique sur (III). Deux jours après le mélange des deux réactifs, à la température ordinaire, le spectre RMN ^{31}P du milieu réactionnel est le même que ceux réunis de (I) après respectivement 1 et 6 h de chauffage à 90° (*fig.* 1 *c*). Cette réaction se traduit donc par la formation de (1) et de ses produits de polymérisation. Si l'on remarque que dans les mêmes conditions de temps et de température (I) et (II) demeurent inchangés, un tel résultat démontre le schéma A proposé. Les signaux à $\delta = -40.10^{-6}$ et $\delta = -140.10^{-6}$ sont dus aux noyaux de phosphore 1 et 2 d'une même espèce chimique phosphorée (IV), isolée à partir du mélange réactionnel [(III) + anhydride acétique] et caractérisée par ses spectres infrarouge et RMN ^{31}P et ^{1}H ([3]). Sa formation peut s'expliquer par les réactions B ([3]).

B : (III) P–O–P + CH$_3$CO–O–COCH$_3$ → (V) P(=O)–C(=O)–CH$_3$ + P–O–COCH$_3$; (V) + (III) *n'ayant pas encore réagi* → (IV)

Au cours du dernier stade A_3 des réactions A, les signaux correspondant à (IV) disparaissent, ce qui suppose une modification de l'environnement des atomes de phosphore 1 et 2 de ce composé. Cet environnement est finalement le même pour les deux types d'atomes dans le produit final (δ ^{31}P de ce dernier : -17, -18.10^{-6}). Pour l'atome 1 ce changement peut s'interpréter par l'ouverture de l'hétérocycle qui doit produire un blindage des signaux RMN ^{31}P. Il est connu effectivement, que la présence du cycle dioxaphospholanne, dans les composés du phosphore tétracoordiné, a

pour résultat de déblinder ces mêmes signaux. Ainsi, pour l'éthoxy-2 oxo-2 dioxaphospholanne-1.3.2, $\delta\ ^{31}P = -17.10^{-6}$ [4], alors que pour le phosphate triéthylique $\delta\ ^{31}P = +1.10^{-6}$ [5]. Le changement de l'environnement de l'atome de phosphore 2 peut s'expliquer par une réaction telle que D_3 (schéma D) analogue à l'action des anhydrides carboxyliques sur les esters de l'acide phosphoreux décrite par Kamai et coll. (réaction C [6])]. Le cétophosphonate (V) entrerait dès sa formation dans le cycle réactionnel, ce qui expliquerait qu'on n'ait jamais pu l'observer.

C $(RO)_2P{-}O{-}R$ + $R'{-}CO{-}O{-}CO{-}R'$ ⟶ $(RO)_2P(O)COR'$ + R'COOR

L'ensemble des réactions mises en évidence lors de la polymérisation de (I) peuvent se résumer dans un schéma tel que D. Ce dernier montre qu'un processus tel que S, décrit par Pudovik et coll. [7] pour expliquer la « dimérisation » de l'anhydride mixte (VII) est insuffisant pour rendre

F $(C_2H_5O)_2P{-}O{-}COCH_3$ (VII) $\xrightarrow{F_1}$ $(C_2H_5O)_2P(O){-}C(O){-}CH_3$ + $(C_2H_5O)_2P{-}O{-}COCH_3$ $\xrightarrow{F_2}$ $(C_2H_5O)_2P(O){-}C(CH_3)(OCOCH_3){-}P(O)(OC_2H_5)_2$ (VIII)

2 [cycle]P–O–COCH₃ ($\delta = -130$ ppm) $\xrightarrow{D_1}$ [cycle]P–O–P[cycle] ($\delta = -125$ ppm) + $(CH_3CO)_2O$ $\xrightarrow{D_2}$ [cycle]P–O–COCH₃ + [[cycle]P(O)COCH₃ V]

$\xrightarrow{D_3}$ + [cycle]P–O–P[cycle] ⟶ IV $\delta_1 = -40$ ppm $\delta_2 = -140$ ppm

$\xrightarrow{D_4}$ $CH_3CO{-}O{-}COCH_3$ ⟶ [VI + V] $\xrightarrow{D_6}$ [$-CH_2CH_2O$, $-O$ … P(O)–C(CH₃)(O–COCH₃)–P(O) …] $\delta = -18$ ppm

[cycle]P–OCOCH₃ + V $\xrightarrow{D_5}$ VI

V + [cycle]P–O–P[cycle] ⟶ IV et...

compte de la polymérisation de (I) : le premier stade F_1 consistant en l'isomérisation de (VII) en cétophosphonate ne provient pas simplement d'un effet inductif, mais plutôt d'une pseudo-redistribution suivie d'une réaction entre les produits de celle-ci. La condensation de l'anhydride mixte et du cétophosphonate (stade F_2) peut en revanche se produire pour conduire au composé (VI), analogue de (VIII) (réaction D_5).

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) A. Munoz, M. T. Boisdon et R. Wolf, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1161.
(2) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2368.
(3) A. Munoz et M. T. Boisdon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 152.
(4) G. M. Blackburn, J. S. Cohen et L. Todd, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2873.
(5) R. A. Y. Jones et A. R. Katritzky, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 60.
(6) Gil'm.Kamai et V. A. Kukhtin, *Soed. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1955, p. 91.
(7) A. N. Pudovick, T. K. Gazizov et A. P. Pashinkin, *Zh. obshch. Khim.*, 36, 1966, p. 951.

Équipe de Recherches
du C. N. R. S.,
n° 82,
Laboratoire de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse* 04,
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Thorpe : mise en évidence d'un contrôle thermodynamique dans la cyclisation du dicyanométhyl-1.2 méthyl-1 cyclohexène-4* trans. *Synthèse du méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonène-3* trans. Note (*) de M. **Jean-Claude Jallageas** et Mme **Eliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

Une méthode stéréospécifique de synthèse du méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonène-3 *trans* est décrite. Au cours de cette synthèse, nous avons pu mettre en évidence une orientation spécifique dans la cyclisation du dicyanométhyl-1.2 méthyl-1 cyclohexène-4 *trans* catalysée par l'hydrure de sodium dans le DMSO (réaction de Thorpe); cette spécificité peut s'expliquer si l'on admet que chaque étape de la réaction de Thorpe est réversible.

L'étude comparative des équilibres d'épimérisation d'halogéno-4 méthyl-1 bicyclo-(4.*n*.0) alcanones-3 *trans* ($n = 4,3$) que nous avons entreprise, nécessitait la synthèse stéréospécifique des halogéno-4 méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanones-3 *trans*. Le point de départ de la méthode utilisée est le méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonène-3 *trans*.

Synthèse du méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonène-3 *trans*. — Nous avons utilisé deux méthodes. Pour la première nous sommes partis du bishydroxyméthyl-1.2 méthyl-1 cyclohexène-4 *trans*; nous avons suivi un processus réactionnel qui fait intervenir une réaction de Blanc et que nous avions déjà mis au point en série *cis* [1]. R. Granger et coll. ont récemment publié une Note où une méthode analogue est décrite [2].

La deuxième méthode (*schéma* 1) utilise la cyclisation du dicyanométhyl-1.2 méthyl-1 cyclohexène-4 *trans* catalysée par l'hydrure de sodium dans le DMSO [3].

Schéma 1

L'oléfine ainsi synthétisée a été caractérisée par voie chimique : dégradation en acide méthyl-1 cyclopentane diacétique-1.2 *trans* **9** et par voie spectrographique : infrarouge (CCl_4), $\nu_{(C=C)}$ 1645 cm^{-1}, $\nu_{(CH_3)}$ 1375 cm^{-1}; RMN (CCl_4), δ (CH_3), 0,7.10^{-6} et $\delta\left(\begin{smallmatrix}H\\ \end{smallmatrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{smallmatrix}H\\ \end{smallmatrix}\right)$, 5,57.10^{-6}.

Analyse : $C_{10}H_{16}$, calculé %, C 88,23; H 11,77; trouvé %, C 88,04, H 11,88.

La configuration *trans* de **6** a été confirmée en identifiant le produit de réduction de la cétone **5** à la méthyl-1 bicyclo-(4.3.0) nonanone-8 *trans* **8** ([4]).

Plusieurs remarques peuvent être faites sur cette synthèse :

— la formation du dinitrile **3** est plus lente (durée de réaction : 4 h à 120°) que celle du dicyanométhyl-1.2 cyclohexène-4 *trans* à partir du ditosylate correspondant (durée de réaction : 1 h à 95°). Ceci reflète la difficulté que présentent les composés néopentyliques à subir les réactions SN_2 ([5]).

— la cyclisation du dinitrile peut s'effectuer à des températures supérieures à 120° en absence d'hydrure de sodium. La réaction serait alors catalysée par l'ion cyanure [([6]), ([7])];

— un chauffage prolongé de l'iminonitrile **4** ou de la cyanocétone **7** sous reflux en milieu aqueux en présence de potasse produit l'acide méthyl-1 cyclohexène-4 diacétique-1.2 *trans* par une réaction inverse de la condensation de Claisen;

— le spectre RMN du composé **4** dans le DMSO montre qu'il existe dans ce solvant sous deux formes en équilibre et que cet équilibre est nettement déplacé vers la forme énaminonitrile **4** *a* (95 %).

CN
CH_3
NH_2
4a
(95 %)

CN
CH_3
NH
4b
(5 %)

Le même résultat a été observé pour des énaminonitriles cyclopentaniques ([8]);

— enfin, la fonction nitrile dans l'énaminonitrile est fixé sur le C_9.

Mécanisme de la réaction de Thorpe. Discussion de l'orientation de la cyclisation. — La cyclisation de **3** en énaminonitrile **4** peut s'effectuer par les deux voies indiquées sur le schéma 2 pour donner B et D.

En RMN, le proton « géminé » au CN dans **4** *b* (forme iminonitrile) et dans la cyanocétone **7** (pure en CPV) se présente sous la forme d'un singulet

avec une largeur de bande à mi-hauteur de 2 Hz. Ceci ne peut correspondre qu'à un proton fixé sur le carbone C_9 puisqu'un proton « géminé » au CN en C_7 devrait donner un doublet avec une constante de couplage $J_{H_6-H_7}$ au moins égale à 6 Hz ([9]). On peut donc dire que la cyclisation se fait exclusivement par attaque du carbanion en C_9 sur le carbone C_8 pour donner l'énaminonitrile B.

Schéma 2

La formation exclusive de B à partir de **3** semble, *a priori*, anormale puisque, d'une part, le carbanion en C_9 est moins stable que le carbanion en C_7 du fait de la présence d'un groupement *t*-butyle en α du C_9 et, d'autre part, aucune gêne stérique n'est mise en jeu dans les deux voies de cyclisation possibles.

Les énaminonitriles B et D ont des structures très voisines de celles des énols obtenus à partir des céto-16 stéroïdes et des A-norcholestanones. L'énolisation des 5 α-androstanones-16 par une méthode qui conduit au produit thermodynamiquement le plus stable se fait presque exclusivement en position Δ (16-17) [([10]), ([11])].

(97 %) (3 %)

De même Dauben n'obtient que l'acétate d'énol Δ_1 à partir de l'A-norcholestanone-2 ([12]). Il est donc très vraisemblable d'admettre que l'énaminonitrile B est plus stable que son isomère D.

Ainsi la réaction de Thorpe conduirait au produit cyclisé le plus stable, ce qui démontrerait que chaque étape de cette condensation est réversible (*schéma* 2). Par ce résultat, nous confirmons la similitude des réactions de Thorpe et de Dieckmann ([13]). Le mécanisme de la condensation de Dieckmann proposé par Hauser est en effet très voisin de celui résumé dans le schéma 2.

(*) Séance du 23 août 1971.

(1) J. C. JALLAGEAS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1253.
(2) R. GRANGER, J. P. VIDAL, J. P. GIRARD et J. P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2022.
(3) J. J. BLOOMFIELD et P. V. FENNESSEY, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2273.
(4) R. FRAISSE-JULLIEN et C. FREJAVILLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4449.
(5) C. K. INGOLD, *Structure and mechanisms in organic chemistry*, Cornell Press University, New-York, 1953, p. 405.
(6) J. J. BLOOMFIELD et A. MITRA, *Chem. E. Ind.*, 1966, p. 2012.
(7) C. A. VANDERWERF, *Trans. Kansas Acad. of Science*, 50, 1947, p. 356.
(8) S. S. KULP, *Can. J. Chem.*, 1967, p. 1981.
(9) N. S. BHACCA et D. H. WILLIAMS, *Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry*, Holden Day, 1964, p. 53.
(10) J. FISHMAN, *J. Org. Chem.*, 1962, p. 1745.
(11) J. FAYKOS et J. JOSHA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 1961, p. 1118.
(12) W. C. DAUBEN, G. A. BOSWELL et W. H. TEMPLETON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, p. 5006.
(13) *Organic reactions*, J. Wiley, New-York, 15, 1967, p. 4 et 28.

Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 82,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de l'impact électronique sur des éthers cyclopropaniques.* Note (*) de MM. Gérard Salmona, Jean-Pierre Galy et Émile-Jean Vincent, transmise par M. Georges Champetier.

Deux séries d'éthers cyclopropaniques ont été étudiées en spectrométrie de masse. Les résultats obtenus confirment la coupure préalable du cycle cyclopropanique. Les alcoxy-cyclopropanes présentent un pic $m/e = 58$ caractéristique obtenu après réarrangement d'un atome d'hydrogène que l'on n'observe pas dans le cas des éthers alcools.

Dans la série des éthers cyclopropaniques, nous avons étudié en spectrométrie de masse, d'une part les alcoxy-cyclopropanes diversement substitués de formule générale $\triangleright$—OR (composés de type A) et des monoéthers du glycol et du cyclopropanol de formule générale $(R_1)(R_2)C_3H_2(R_3)\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (composés de type B) d'autre part.

Tableau I

Composés étudiés

Type A		Type B			
Composé	R	Composé	R_1	R_2	R_3
(I)	C_3H_7	(V)	H	H	H
(II)	C_4H_9	(VI)	CH_3	H	H
(III)	iso-C_4H_9	(VII)	C_2H_5	H	H
(IV)	C_5H_{11}	(VIII)	CH_3	CH_3	H
		(IX)	CH_3	C_2H_5	H
		(X)	CH_3	H	C_2H_5

1. Étude des composés du type A. — Les quatre composés de la série des alcoxy-cyclopropanes présentent une faible stabilité qui décroît d'ailleurs régulièrement lorsqu'on augmente la taille du groupement R, sauf dans le cas du substituant isobutyle, ce qui est prévisible.

L'ion $m/e = 58$ est catactéristique de ces quatre composés : en effet, il est pic de base pour les composés (I) et (II), et second pic en intensité pour les composés (III) et (IV).

TABLEAU II

Composé (type A)	Pic de base	Intensité du pic moléculaire (%)
(I)........................	$m/e = 58$	3,5
(II)........................	$m/e = 58$	2,1
(III)........................	$m/e = 57$	0,65
(IV)........................	$m/e = 43$	0,92

Sa formation implique le réarrangement d'un atome d'hydrogène en β de la fonction éther, préalablement à la rupture de la liaison C—O. Cette migration est d'ailleurs admise par la plupart des auteurs [(1), (2)], bien que certains fassent intervenir aussi les atomes d'hydrogène en γ et δ et, dans une proportion plus faible, en α [(3), (4)].

Ce mécanisme vient d'ailleurs confirmer certains résultats déjà décrits, notamment l'ouverture du cycle cyclopropanique préalable à toute séquence de fragmentation [(5), (6), (7)].

$$\triangleright\!\!-O-CH_2-CH_2-R'\ ]^{+\bullet} \longrightarrow R'-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}=CH-CH_2-CH_2\ ]^{+\bullet}$$

$$\xrightarrow[m^*]{-R'-CH=CH_2} HO-CH_2-CH=CH_2\ ]^{+\bullet} \quad m/e=58$$

La mesure précise de la masse de l'ion $m/e = 58$ donne pour celui-ci une masse correspondant au fragment C_3H_6O.

Par ailleurs, les deux possibilités de rupture autour de l'atome d'oxygène dans l'enchaînement conduisent à une fragmentation importante selon le schéma suivant :

$$R'-CH_2-CH_2-\}-O-\}-CH-CH_2-CH_2]^{+\bullet}$$

(a)	(b)
$R'-CH_2-CH_2]^{+}$,	$CH_2=CH-CH_2]^{+}$
et	et
$O=CH-CH_2-CH_2]^{+}$,	$m/e = 41$
$m/e = 57$	$R'-CH_2-CH_2-O]^{+}$

Les fragments ainsi produits selon ces deux voies sont :

(I) : 41, 59, 57, 43;
(II) : 41, 73, 57;
(III) : 41, 57;
(IV) : 41, 87, 57, 71.

Grâce à la présence dans les spectres de nombreux pics métastables, les schémas de rupture proposés sont confirmés; en particulier la formation de l'ion $m/e = 58$ est mise en évidence pour chaque composé par un pic métastable.

TABLEAU III

Composé	m^* mesuré	m^* calculé	Composé	m^* mesuré	m^* calculé
(I)...........	33,7	33,6	(III)........	29,5	29,5
(II)..........	29,5	29,5	(IV).........	26,1	26,3

2. ÉTUDE DES COMPOSÉS DU TYPE B. — Les composés de la série des éthers-alcools présentent une instabilité encore plus marquée que les alcoxy-cyclopropanes; le pic moléculaire est d'une intensuté relative inférieure dans tous les cas à 1 %. En revanche, le pic M — 1 est toujours présent; d'autre part, on n'observe plus le pic $m/e = 58$ provenant de la rupture de la liaison éther après réarrangement d'hydrogène.

TABLEAU IV

Composé	Pic de base	Intensité du pic M — 1 (%)	Masse du 1er pic principal
(V)........................	57	0,5	44
(IV).......................	56	6,4	44
(VII)......................	56	3,6	44
(VIII).....................	70	15,5	44
(IX).......................	70	10,4	44
(X)........................	100	1,7	44

Ces six dérivés présentent tous un pic très intense pour une valeur $m/e = 44$; cette masse correspond à un fragment auquel on a pu attribuer par étude en haute résolution la composition CH_2-CH_2-O. Cela permet de proposer la séquence de fragmentation suivante :

$$\left[\text{(cyclopropane } R_1, R_2, R_3\text{)}-O-CH_2-CH_2-OH\right]^{+} \rightarrow \left[R_2CH-CR_1H-CR_3-O-CH_2-CH_2-OH\right]^{+}$$

$$\downarrow -H^{\bullet}$$

$$\left[CH_2-CH_2-O\right]^{+} \xleftarrow{-R_2CH-CR_1H-CR_3O^{\bullet}} \left[R_2CH-CR_1H-CR_3-O-CH_2-CH_2-O\right]^{+}$$

D'après le tableau IV, on remarque la très grande homogénéité des résultats pour les composés de ce type, en ce qui concerne leur pic de base et leur premier pic principal.

Les pics de base peuvent être dus, soit à des ions de structure générale

$$R_2{-}CH{-}\overset{\displaystyle R_1}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}CR_3O]^{+\cdot}$$

soit à des ions dérivant des précédents par perte d'un groupement alcoyle.

La « complémentarité » des valeurs du pic de base et du premier pic principal est à retenir : dans chaque cas, la somme des valeurs de m/e de ces deux pics (plus éventuellement la valeur du groupement R_1) est égale à $M - 1$.

Cette rupture d'un groupement alcoyle est d'ailleurs confirmée par un pic métastable.

(*) Séance du 18 août 1971.

(1) S. L. Bernasck, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, p. 127-129.

(2) F. W. Mc Lafferty, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1782.

(3) C. Djerassi et C. Fenselau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 284 et 287, 1965, p. 5747.

(4) M. Katoh et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 731.

(5) M. L. Deem et J. Roboz, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, p. 155.

(6) D. S. Weinberg, C. Stafford, M. W. Scoggins, *Org. Mass. Spectrom.*, 2, 1969, p. 567.

(7) P. Natalis, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73, 1964, p. 560; P. Natalis et J. Laune, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73, 1964, p. 944.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Équipe n° 4 du laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 126,
Université de Provence,
Centre Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Concentration globale des espèces chargées et température électronique des mélanges pauvres méthane-air.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Delfau** et **André Barassin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les mesures des températures électroniques, par la méthode des doubles sondes, montrent que celles-ci sont supérieures aux températures des ions positifs dans les flammes des mélanges pauvres méthane-air. Les mesures des concentrations en ions positifs par la méthode de la sonde simple conduisent à un coefficient de recombinaison $\alpha = 0{,}8.10^{-7}\ \text{cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Les mélanges pauvres, pour une concentration en méthane comprise entre 5 et 6,5 %, difficiles à stabiliser à pression réduite, ont été étudiés à la pression atmosphérique sur un brûleur à flamme plate de diamètre 58 mm. Les concentrations en ions positifs sont déterminées par la méthode de la sonde simple. Chaque détermination est effectuée à deux longueurs de sonde différentes afin d'éliminer les effets de bord et les courants de fuite. La sonde est constituée d'un fil de platine de 0,08 mm de diamètre supporté par une gaine en nitrure de bore. La concentration en ions positifs est calculée par la relation d'approximation cylindrique de Bohm, Burhop et Massey [1] :

$$n_+ = \frac{j_+}{e}\left[\frac{2\pi m_+}{k\mathrm{T}_+}\right]^{\frac{1}{2}}\left[1+\frac{3d}{8\lambda_+}\operatorname{Log}\frac{\mathrm{L}}{0{,}5\,d+\lambda_+}\right],$$

j_+, densité de courant d'ions positifs au potentiel de plasma;

m_+, masse des ions positifs prise égale à celle de l'ion H_3O^+;

L, longueur de sonde : 3 mm;

d, diamètre de la sonde;

T_+, température des ions positifs prise égale à celle des espèces neutres et mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié silicaté;

λ_+, libre parcours moyen des ions $\lambda_+ = (1/\sqrt{2}\,\pi\, n_0\, \mathrm{Q}^2)$ avec Q diamètre de collision de $H_3O^+ = 3{,}6.10^{-8}$ cm [2].

La température électronique a été déterminée à l'aide de sondes doubles, cylindriques, par la méthode de Johnson et Malter [3].

Les valeurs de T_+, T_e et n_+ rassemblées dans le tableau, sont les valeurs maximales pour chaque mélange. La valeur de n_+ obtenue pour le mélange à 5,12 % de méthane est en accord avec $n_+ = 1{,}7.10^{10}$ ions.cm^{-3} donné par Wortberg [4] pour des conditions expérimentales similaires.

La température électronique est toujours supérieure à la température des ions. Le rendement ionique, c'est-à-dire le rapport du nombre d'ions sur le nombre de molécules de méthane initiales, montre une augmentation lorsqu'on approche du mélange stœchiométrique.

TABLEAU

% CH_4	T^+ (K) (max.)	T_e (K) (max.)	$n_+ \times 10^{-10}$ (ions.cm^{-3})	$\frac{n_+}{n_0 \, CH_4} \times 10^8$
4,96	1150	3 770	0,548	2,25
5,02	1253	3 120	0,735	2,88
5,12	1168	3 480	1,29	4,09
5,42	1263	3 550	1,02	3,22
5,57	1249	3 190	1,49	4,39
6,16	1461	3 550	1,23	3,97
6,33	1439	3 000	1,81	5,60
6,62	1467	2 970	2,25	6,80
6,65	–	2 670	2,65	6,80

La validité de la méthode des sondes à pression atmosphérique est discutable, cependant les résultats obtenus montrent que l'imprécision résulte principalement d'une mauvaise résolution spatiale due à la faible épaisseur de la zone réactionnelle à pression atmosphérique. Nous avons malgré tout, établi un profil de la concentration ionique ainsi qu'un profil de température électronique pour le mélange à 5,42 % de méthane (*voir* figure). Ces profils nous ont permis d'évaluer le coefficient de recombinaison α des ions à partir de la relation de continuité :

$$D_a \nabla^2 n_+ - v \frac{dn_+}{dx} - \alpha n_+^2 + U_+ = 0,$$

où D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire pris égal à celui de l'azote [5], v est la vitesse linéaire du flux gazeux et U_+ la vitesse de formation des ions que l'on peut considérer comme nulle après le maximum de concentration.

Nous avons obtenu $\alpha = 0,8 . 10^{-7}$ cm^3.s^{-1} pour la partie située entre 2 et 3 mm au-dessus du brûleur, valeur comparable à celle de $1,1 . 10^{-7}$ cm^3.s^{-1} proposée récemment par Bell et collaborateurs [6]. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur des coefficients de recombinaison dissociative qui pourrait intervenir suivant les processus :

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H + H + OH$$

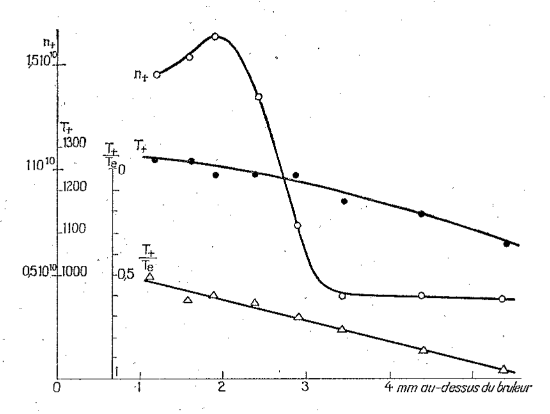
ou

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H + H_2O.$$

La valeur de α correspond bien également aux valeurs théoriques obtenues dans le cas d'une neutralisation mutuelle qui pourrait être pour les mélanges pauvres :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O.$$

La présence d'ions négatifs dans les flammes des mélanges pauvres méthane-air est très vraisemblable puisque le phénomène de diffusion des radicaux est prépondérant dans la combustion des mélanges s'écartant de la stœchiométrie. On peut donc raisonnablement supposer que la proba-



n_+, T_+, $T_+/T_e = f(y)$. Mélange à 5,42 % de CH_4

bilité des réactions de capture d'électron : $M + e^- \rightarrow M^-$ augmente dans ce cas, en particulier pour les radicaux OH. Les valeurs du rapport T_+/T_e (*voir* figure) paraissent en contradiction avec l'hypothèse avancée car les ions négatifs devraient faire tendre ce rapport vers l'unité. Cependant cette contradiction peut s'expliquer par la théorie de von Engel et Cozens [7] : Les espèces neutres qui sont dans des états excités de vibration migrent des régions froides de la flamme en transférant par collisions cette énergie aux électrons, ce qui accroît considérablement leur température.

(*) Séance du 12 juillet 1971.

(1) D. Bohm, E. H. Burhop et H. S. W. Massey, *Characteristics of Electrieal Discharges in Magnetic Fields*, Mc Graw-Hill, 1949.

(2) H. F. Calcote, *Ninth Symp. (Internat.) on Combustion*, Academic Press, 1963, p. 622.

(3) E. O. Johson et L. Malter, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 58.

(4) G. Wortberg, *Tenth Symp. (Internat.) on Combustion*, The Combustion Institute, 1965, p. 651.

(5) A. C. Faire et K. S. W. Champion, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1.

(6) J. C. Bell, D. Bradley et L. F. Jesch, *Thirteenth Symp. (Internat.) on Combustion*, The Combustion Institute (à paraître 1971).

(7) A. von Engel et J. R. Cozens, *Proc. Phys. Soc.*, 82, 1963, p. 85.

Laboratoire de Chimie-ionisation,
Chimie VIII,
Faculté des Sciences d'Orléans,
Domaine Universitaire
de la Source,
45-Orléans 02, Loiret.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude aux rayons X du dicarbonatogadolinate de potassium trihydraté.* Note (*) de Mme **Jacqueline Delaunay**, Mlles **Anne de Polignac**, **Francine Fromage** et M. **Jacques Despujols**, présentée par M. André Guinier.

Le composé K [Gd $(CO_3)_2$ $(OH_2)_3$] a été préparé sous forme monocristalline. Ses paramètres cristallographiques, son groupe de symétrie et la position des atomes de gadolinium dans la maille ont été obtenus. Une hypothèse sur la structure de l'ion complexe est présentée.

Le dicarbonatogadolinate de potassium trihydraté avait déjà été obtenu sous forme de poudre microcristalline ([1]), à partir de solutions de nitrate de gadolinium légèrement acide et d'hydrogénocarbonate de potassium. Nous avons obtenu, par vieillissement de ces microcristaux dans leur eau mère, des empilements de plaquettes blanches d'aspect nacré; la taille de ces plaquettes était de 1×2 mm environ, pour une épaisseur de l'ordre de 1/20 de millimètre.

L'étude aux rayons X des cristaux ainsi obtenus a été conduite principalement à l'aide d'une chambre à précession et d'un tube à anticathode de molybdène. Nous avons enregistré les clichés de plans réciproques ($hk0$), ($hk1$), ($hk2$), ($hk3$), ($hk4$) et ($0kl$), ce qui nous a permis d'obtenir les paramètres

$$a = (13,30 \pm 0,04)\ \text{Å}, \qquad b = (6,26 \pm 0,01)\ \text{Å}, \qquad c = (9,53 \pm 0,03)\ \text{Å};$$
$$\alpha = 90^\circ, \qquad \beta = 94^\circ, \qquad \gamma = 90^\circ.$$

Le système cristallin est donc monoclinique. Nous proposons une indexation du diagramme de poudre (tableau).

TABLEAU

Indexation du diagramme de poudre de K [Gd $(CO_3)_2$ $(OH_2)_3$].

I : intensité (m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ttf, très très faible).

d_{exp} (Å)	I	$h\ k\ l$	d_{exp} (Å)	I	$h\ k\ l$
9,570	m	0 0 1	2,976	–	0 2 1
5,644	tf	1 1 0	2,921	tf	$\bar{1}$ 2 1
4,775	f	0 0 2	2,872	f	1 2 1
4,547	m	2 1 0	2,753	tf	$\bar{4}$ 1 1
4,210	m	$\bar{2}$ 1 1	2,704	ttf	$\bar{3}$ 0 3
3,997	m	2 1 1	2,386	ttf	0 0 4
3,304	m	4 0 0	2,248	tf	$\bar{4}$ 1 3 ; $\bar{4}$ 2 1
3,229	f	$\bar{4}$ 0 1			
3,179	f	0 0 3			
3,136	f	0 2 0			
3,052	tf	4 0 1	2,074	–	4 1 3 ; $\bar{6}$ 1 1 ; 2 2 3

La comparaison entre le volume de la maille : V = 791,5 $Å^3$ et la densité (obtenue par picnométrie dans le benzène) nous donne un nombre de molécules par maille égal à 4; ce nombre permet un bon accord entre la densité calculée (3,10) et la densité observée (3,09).

Sur les clichés de précession, des extinctions systématiques apparaissent pour k impair le long de $0k0$. Le nombre de 4 molécules par maille nous fait penser au groupe de symétrie : $P_{2_1/a}$ (ou C_{2h}^5).

Nous avons établi les projections (x, y) et (y, z) de Patterson, à l'aide d'un photosommateur de von Eller, en nous servant des intensités corrigées

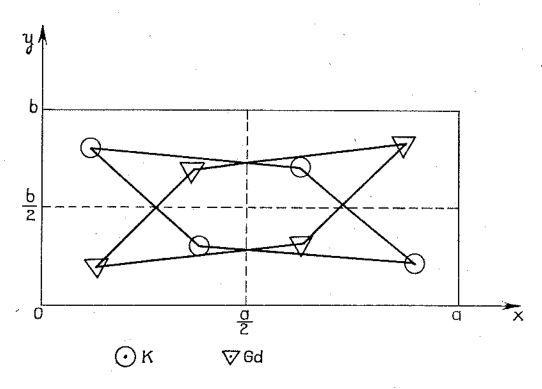


Fig. 1. — Projection sur le plan (x, y) des atomes de gadolinium et de potassium.

des taches de diffraction dues aux plans $(kh0)$ et $(0kl)$ (corrections de Lorentz et de polarisation). La maille de K [Gd $(CO_3)_2$], 3 H_2O contenant 4 atomes de gadolinium de numéro atomique Z élevé (« atome lourd »), les pics les plus intenses, dus aux distances Gd-Gd, sont au nombre de $n(n-1) = 12$.

Effectivement, sur la projection (y, z) de Patterson obtenue, les pics les plus importants sont situés approximativement le long de l'axe b, ce qui signifie que les atomes de gadolinium sont situés dans le plan (001) de la maille. Le motif des atomes de gadolinium dans ce plan est celui représenté par la figure 1. C'est un parallélogramme dont les côtés respectifs ont pour longueur 4, 5 et 6,7 Å. Ce motif nous confirme le groupe de symétrie $P_{2_1/a}$ ([2]).

Nous donnons ici les coordonnées d'un atome de gadolinium (en fractions de paramètres). Celles des autres atomes se déduisent du groupe de symétrie : $x = 0{,}128$, $y = 0{,}175$, $z = 0{,}02$. Les pics mal résolus sur la projection (y, z) de Patterson ne nous permettent pas une grande précision sur z.

Le coefficient de confiance, calculé à partir de la localisation des atomes de gadolinium, est de 0,48 sans qu'aucun affinement n'ait été effectué.

La position des atomes de potassium n'a pu être déterminée de façon précise; néanmoins, un examen approfondi des projections (y, z) et (x, y) de Patterson nous fait penser que ces atomes seraient approximativement situés dans le plan (002) de la maille (donc de cote z voisine de 0,5). Les coordonnées dans le plan (001) seraient : $x = 0{,}37$, $y = 0{,}32$.

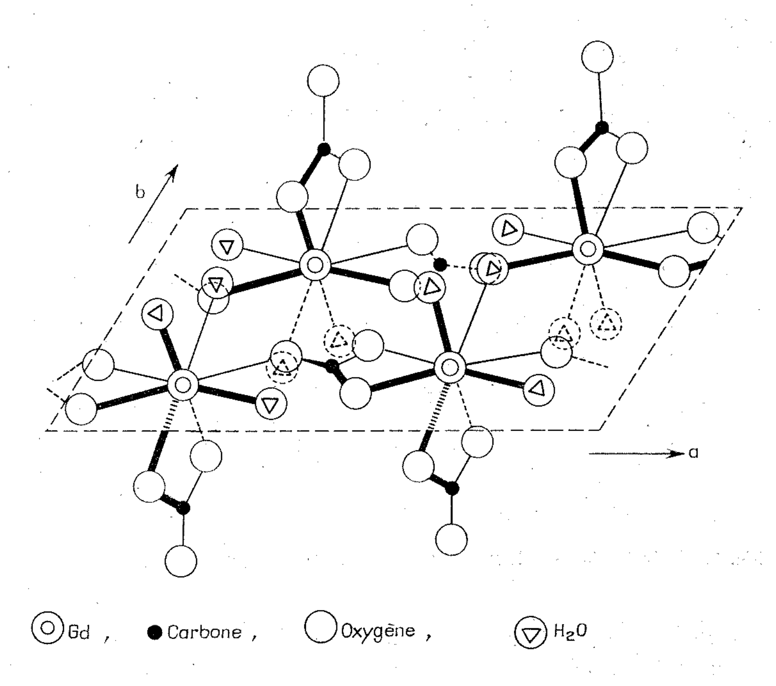


Fig. 2. — Environnement possible des atomes de gadolinium dans l'ion $[Gd (CO_3)_2 (OH_2)_3]^-$.

Les dicarbonatolanthanidates de potassium ont été étudiés, d'autre part, par des méthodes de spectroscopie infrarouge [3]. Ces études, ainsi que l'examen des courbes de décomposition thermique, nous font penser que, dans ce composé, les ions carbonate seraient à la fois monodendates et bidendates, de même que dans le composé : $La_2 (CO_3)_3$, $8 H_2O$ [4], dont la structure est connue. Dans la sphère de coordination de Gd^{3+}, nous devons tenir compte de 3 molécules d'eau assez fortement liées, ce qui porterait à 8 l'indice de coordination de Gd^{3+}.

Nous pouvons alors envisager pour l'ion complexe un édifice dodécaèdrique, qui serait le résultat d'une hybridation d'orbitales de type d^4sp^3.

Les ions Gd^{3+} étant approximativement situés dans le plan (001) de la maille, nous pouvons penser qu'ils formeraient des chaînes, étant liés entre eux par des groupements carbonate, comme le montre la figure 2.

Les distances entre les atomes seraient :

pour	Gd—O ($CO_3^{=}$),	comprises entre	2,40 et 2,45 Å;
»	Gd—O (H_2O),	» »	2,50 et 2,55 Å;
»	C—O,	» »	1,25 et 1,30 Å.

Les ions potassium, situés dans le plan (002) de la maille, formeraient la cohésion entre les strates d'ions triaquodicarbonatogadolinates.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) F. Fromage, *Thèse*, Reims, 1968.

(2) J. Delaunay-Zeches, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1971.

(3) Taravel, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1968.

(4) Dennis B. Shinn et Harry A. Eick, *Inorganic Chemistry*, 7, n° 7, 1968, p. 1340-1345.

J. D., A. de P., J. D. :
Laboratoire d'Électronique et de Rayons X,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne;*

F. F. :
Laboratoire de Chimie minérale II,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation des chlorures doubles amminés du cuivre II et des métaux alcalins.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Joly**, présentée par M. Georges Chaudron.

La fixation de l'ammoniac sur les chlorures doubles du cuivre II et des métaux alcalins conduit à la formation de deux séries de dérivés amminés : diammines, stables à la température ambiante; tétrammines instables, qui se décomposent réversiblement en diammines lorsqu'elles ne sont pas maintenues sous pression suffisante d'ammoniac. Tous ces composés amminés semblent être de symétrie quadratique.

Les composés susceptibles de se former par action de l'ammoniac sur les chlorures doubles $M_2^1 CuCl_4$ (M^1 = K, NH_4, Rb, Cs) ne semblent avoir fait l'objet d'aucune étude systématique; à notre connaissance, le seul composé de ce type dont il ait été fait mention, est le chlorure double d'ammonium diamminé, préparé par précipitation en milieu ammoniacal concentré; l'étude cristallographique, qui en a été faite, n'apparaît pas complètement satisfaisante [1].

Comme des études antérieures l'ont montré, les composés amminés, préparés par solution, peuvent être accompagnés de sels basiques mal connus et plus ou moins bien définis. Pour éviter le risque de formation de tels produits parasites, tous les composés, que nous avons étudiés, ont été préparés par réaction solide-gaz; la fixation de l'ammoniac a été suivie par thermogravimétrie, à l'aide d'une thermobalance à hélice de silice [2], dans un domaine de température compris entre 0 et 95°C.

Une première étude a été effectuée sur le chlorure double de cuivre et de césium, obtenu anhydre par cristallisation à la température ambiante. Sous une pression de 200 Torr d'ammoniac et sur un échantillon pulvérisé, la réaction n'apparaît décelable qu'à une température inférieure à 10°C; à 3°C, elle est complète en 24 h; à 7°C, il faut attendre une quinzaine de jours, mais l'augmentation finale de poids correspond toujours à 4 NH_3 par groupement Cs_2CuCl_4 (*fig.* 1 *a*). La réaction s'accompagne d'un changement remarquable de la couleur de l'échantillon, qui passe de l'orange, couleur du sel anhydre, au bleu-violet, caractéristique du cation complexe tétrammine cuivre II.

Ce composé tétramminé se décompose sous vide ou à l'air; il perd rapidement 2 NH_3 et prend une couleur vert bleuâtre clair. La diammine ainsi formée est beaucoup plus stable : aucune perte de masse n'est constatée jusqu'à 95°C; sa décomposition n'a lieu qu'à température notablement plus élevée et semble s'accompagner de la destruction du sel double.

Il convient de remarquer qu'à aucun moment, au cours de la formation de tétrammine à partir du sel anhydre, il n'a été possible de mettre en

évidence le passage par une étape intermédiaire diammine et cette réaction de formation de la tétrammine à partir du sel anhydre apparaît comme irréversible.

Sous pression d'ammoniac, le composé diamminé se transforme en tétrammine; cette fixation d'ammoniac et la dissociation de la tétram-

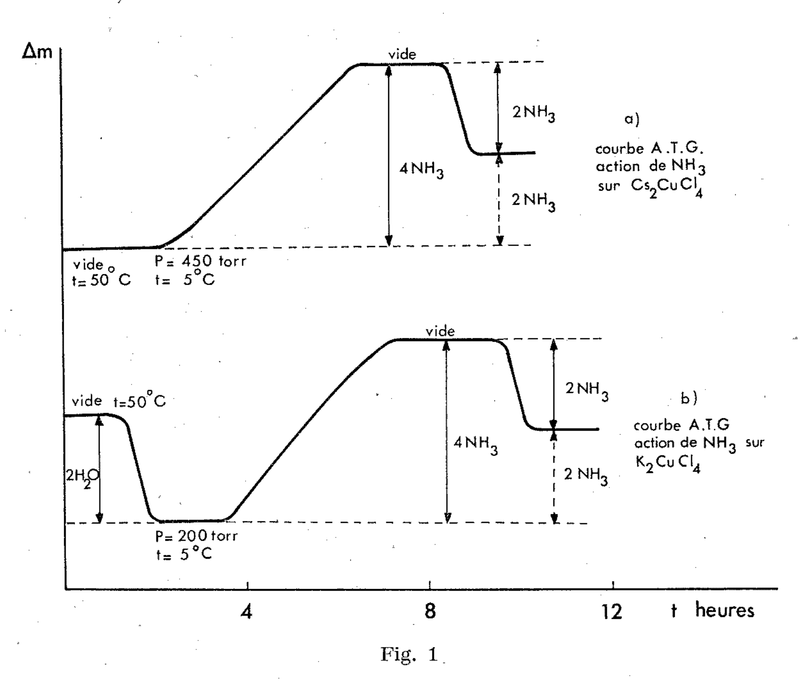


Fig. 1.

mine correspondent aux deux transformations inverses de la réaction réversible :

$$Cs_2CuCl_4.2\,NH_3 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons Cs_2CuCl_4.4\,NH_3.$$

Cet équilibre monovariant a été abordé aussi bien en formation qu'en décomposition; la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température permet de déterminer l'enthalpie de formation de la tétrammine à partir de la diammine, $\Delta H = -8{,}9\ \text{kcal.mole}^{-1}$.

TABLEAU I

t (°C)	26	36	55	64	79	86
P_{torr} d'équilibre	18	32	74	100	182	255

Ces résultats sont résumés par la figure 2.

Les autres chlorures doubles étudiés ont un comportement semblable et immédiatement les observations faites à propos de Cs_2CuCl_4 leur sont

transposables, si ce n'est qu'obtenus cristallisés sous forme de dihydrates, il convient de les déshydrater au préalable; la transformation sel anhydre-tétrammine apparaît toujours irréversible et les formes diammines et tétrammines sont liées par une réaction réversible.

Le chlorure double d'ammonium diamminé, préparé par voie aqueuse, a été décrit comme quadratique ($a = 7{,}74$ Å, $c = 7{,}94$ Å) (1) mais il est

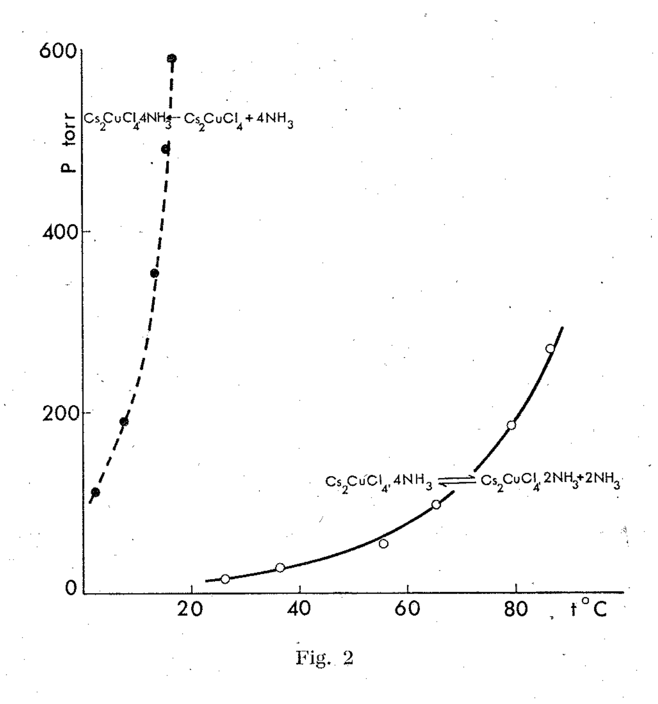


Fig. 2

très mal cristallisé, comme le sont d'ailleurs les autres composés préparés par cette méthobe. Les chlorures doubles diamminés, obtenus par réaction solide-gaz, paraissent, au contraire, bien cristallisés; sur leurs diffractogrammes, on retrouve, très fines, toutes les raies de diffraction repérées sur les diffractogrammes des composés préparés par voie aqueuse, auxquelles viennent s'ajouter des raies supplémentaires, certaines d'intensité notable, qui sont incompatibles avec l'indexation proposée.

Comme les diffractogrammes des dihydrates et des diammines présentent certaines ressemblances, tant dans le nombre et la position des raies que dans leurs intensités relatives, l'hypothèse d'une certaine analogie cristalline entre les dihydrates quadratiques et les diammines correspondantes semble pouvoir être retenue. L'utilisation des abaques de Bünn permet effectivement de proposer une indexation quadratique, qui conduit aux valeurs des paramètres (tableau II) : les mailles des diammines ($Z = 6$)

seraient de symétrie inférieure à celles des dihydrates (Z = 2). Ces résultats n'ont pu être confirmés jusqu'ici, par suite de l'impossibilité d'obtenir ces composés sous forme de monocristaux.

TABLEAU II

Paramètres cristallins des composés diamminés (Z = 6).

	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$	V (Å³)	d_{calc}	d_{obs}
$K_2CuCl_4.2\,NH_3$........	12,22	10,08	0,82	1506	2,10	2,10
$(NH_4)_2CuCl_4.2\,NH_3$.....	12,86	8,96	0,69	1482	1,82	1,85
$Rb_2CuCl_4.2\,NH_3$.......	13,20	10,02$_5$	0,76	1745	2,35	2,34
$Cs_2CuCl_4.2\,NH_3$........	14,49$_5$	9,42	0,65	1979	2,60	2,60

L'étude radiocristallographique des dérivés tétramminés a été plus laborieuse : par suite de leur grande instabilité, ils doivent être maintenus, en enceinte étanche, sous une pression d'ammoniac. Leurs diffractogrammes, qui correspondent à des composés bien cristallisés, possèdent une allure relativement voisine de celle des diammines et des dihydrates et ils semblent pouvoir être indexés dans le système quadratique; les valeurs des paramètres qui s'en déduisent sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU III

Paramètres cristallins des composés tétramminés.

	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$	V (Å³)
$K_2CuCl_4.4\,NH_3$.............	11,47	10,92	0,95	1 437
$(NH_4)_2CuCl_4.4\,NH_3$..........	11,52$_5$	10,45	0,90	1 388
$Rb_2CuCl_4.4\,NH_3$............	12,81	11,32	0,88	1 858
$Cs_2CuCl_4.4\,NH_3$.............	13,45$_5$	11,25	0,83	2 036

Les études en cours apportent, semble-t-il, une confirmation indirecte de ces résultats.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) A. SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, 205, 1935, p. 909.
(2) P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 376.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le fluorure double* $MnCrF_5$. Note (*) de
MM. **Gérard Férey, Marc Leblanc, Charles Jacoboni** et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système MnF_2-CrF_3 par analyses thermique différentielle et cristallographique a permis de caractériser le composé $MnCrF_5$ qui subit une décomposition péritectique à 885°C. Il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 15{,}486$ Å, $b = 7{,}381$ Å, $c = 6{,}291$ Å.

Les structures des fluorures $MnAlF_5$ et Cr_2F_5, bien que de symétries différentes [(1) à (4)] ont en commun un même arrangement d'octaèdres déformés $M^{II}F_6$ accolés par des arêtes opposées et constituant des chaînes comme dans les difluorures de structure rutile; les ions M^{3+} sont dans un octaèdre sensiblement régulier d'ions fluors, les octaèdres $M^{III}F_6$ constituant dans la même direction des files par mise en commun de sommets opposés; ces files établissent par l'intermédiaire de leurs sommets libres des ponts entre quatre chaînes $M^{II}F_6$.

Cet arrangement nous a semblé pouvoir conduire à des études magnétiques intéressantes : magnétisme monodimensionnel si un seul des cations est paramagnétique, ferromagnétisme avec deux cations paramagnétiques. Nous avons envisagé de synthétiser des composés du type $M^{II}M^{III}F_5$ dans lesquels M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et M^{III} = Fe, Cr. Même en faisant

TABLEAU

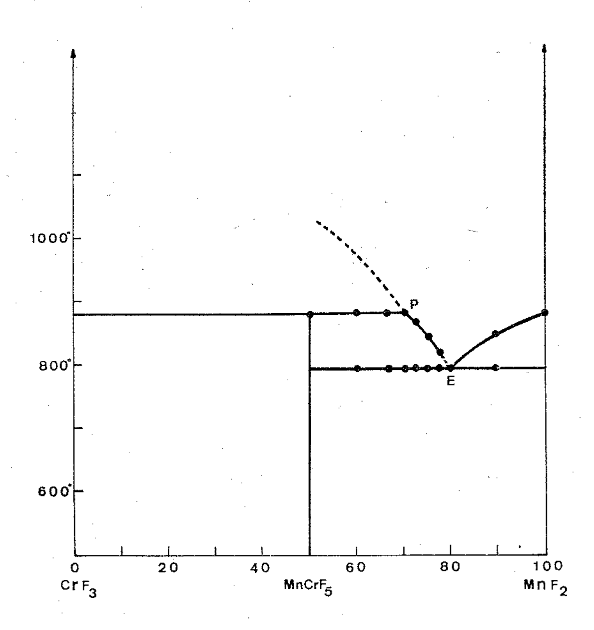
h k l	d_{mes}	d_{calc}	I/I_0	*h k l*	d_{mes}	d_{calc}	I/I_0
4 0 0.....	3,867	3,872	75	0 2 3.....	1,824	1,823	53
0 2 1.....	3,185	3,183	100	4 4 0.....	1,665	1,665	14
0 0 2.....	3,142	3,145	50	4 2 3.....	1,649	1,649	68
4 2 1.....	2,455	2,458	5	8 0 2.....		1,648	
2 2 2.....	2,285	2,287	5	7 3 1.....	1,590	1,592	8
1 3 1.....	2,267	2,267	5	1 3 3.....		1,588	
3 3 1.....	2,094	2,094	2	0 0 4.....	1,572	1,573	2
1 1 3.....	2,000	2,000	8	8 4 0.....	1,336	1,336	12
8 0 0.....	1,936	1,936	45	8 2 3.....	1,328	1,327	21
0 4 0.....	1,843	1,845	31				
5 3 1.....		1,842					

varier les conditions d'expérience, tous les essais se sont révélés infructueux sauf en ce qui concerne le système MnF_2-CrF_3 sur lequel n'existait aucune donnée bibliographique lorsque nous avons débuté ce travail.

Pendant la réalisation de celui-ci, nous avons eu connaissance du travail parallèle de A. de Kozak (5) aboutissant aux mêmes échecs, imputables

selon lui au rayon ionique trop faible de l'élément bivalent. Il signale cependant $MnCrF_5$ sans toutefois étudier son système cristallin, ni le diagramme le faisant apparaître.

Le diagramme d'équilibre de ce système (*figure*) a été obtenu à partir des courbes d'échauffement sous argon de mélanges préalablement recuits à 650°C pendant 48 h; il ne fait apparaître qu'un composé ternaire, $MnCrF_5$, qui subit une décomposition péritectique à 885°C; la composition du liquide



est alors de 71 % en MnF_2. A 796°C, $MnCrF_5$ forme avec MnF_2 un eutectique de composition 80 % en MnF_2.

$MnCrF_5$ présente un spectre Debye-Scherrer dont les caractéristiques, après correction à l'aide d'un échantillon interne de tungstène, sont données dans le tableau. Les intensités ont été déterminées au diffractomètre à l'aide du rayonnement CoK_α.

Le spectre de rayons X ne présente aucune isotypie avec celui de composés connus, en particulier avec $MnAlF_5$, Cr_2F_5, et $CaFeF_5$ ([6]).

Des monocristaux de $MnCrF_5$ ont été obtenus par chauffage pendant un mois à 840°C d'un mélange des deux fluorures simples dans le rapport 1/1. Ceux-ci se présentent sous forme de prismes verts à base losange.

L'examen des clichés de cristal tournant et de Weissenberg des strates $(h\,0\,l)$, $(h\,1\,l)$ et $(h\,2\,l)$ permet de conclure que $MnCrF_5$ cristallise dans le système orthorhombique. La strate $(h\,1\,l)$ ne fait apparaître que des

taches faibles qui peuvent être interprétées en doublant le paramètre a :

$$a = 15,486 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$b = 7,381 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$c = 6,291 \pm 0,003 \text{ Å};$$

la densité de 3,72 impose alors huit motifs par maille ($d_{\text{théorique}} = 3,73$).

La direction de croissance du cristal considéré est l'axe b et les faces latérales du prisme correspondent à des plans (201) et ($\bar{2}01$).

Les seules conditions de réflexion observées à partir des taches visibles des différents films concernent des plans hkl pour lesquels $h + k = 2n$, ce qui fait apparaître comme groupe le plus probable C*mmm*, D_{2h}^{19}.

De plus la valeur des différents paramètres, comparée à celle des distances métal-fluor dans les octaèdres $M^{II}F_6$ et $M^{III}F_6$ laisserait supposer un type d'arrangement des octaèdres semblable à celui existant dans $MnAlF_5$ et Cr_2F_5, ce que nous nous proposons de vérifier au cours d'une étude structurale ultérieure jointe à des mesures magnétiques sur ce composé.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) J. C. Cousseins et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 717.
(2) A. Rimsky, J. Thoret et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 407.
(3) B. J. Sturm, *Inorg. Chem.*, 1, n° 3, 1962, p. 665.
(4) H. Steinfink et J. H. Burns, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 823.
(5) A. de Kozak, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 328.
(6) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 1967, p. 1325.

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Faculté des Sciences du Mans,
Centre Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans,
Sarthe.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'interaction surface métallique-phase gazeuse (fer, chlorure de chrome, hydrogène), transport chimique à température constante.* Note (*) de MM. **Michel Papapietro** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de l'action, à la température de 1050°C et sous une pression de 1 atm, de la phase gazeuse (H_2), (HCl), ($CrCl_2$) en équilibre avec le chrome sur la surface d'un échantillon de fer pur une réaction chimique de transport se développe. La réaction d'échange ($CrCl_2$) + ⟨ Fe ⟩ → ⟨Cr ⟩ + ($FeCl_2$) décrit les phénomènes observés. La teneur en chrome de la surface de l'échantillon s'accroît rapidement au point d'atteindre une teneur voisine de 100 % dans les premières couches atomiques. La vitesse de la réaction d'échange est contrôlée par la diffusion des atomes de fer à travers l'alliage fer-chrome superficiel.

L'étude des réactions chimiques de transport commencée il y a un siècle par A. Sainte Claire Deville [1] suscite toujours beaucoup d'intérêt [2]. La cémentation du fer par le chrome offre, au-delà de l'intérêt technologique très largement développé par P. Galmiche [3], la possibilité de mettre en expérience à température modérée (850-1050°C) deux des constituants essentiels des aciers fortement alliés et d'analyser une réaction chimique de transport. Wagner et Stein [4] s'intéressent au mécanisme chimique, ils formulent l'hypothèse que les réactions à l'interface surface métallique-phase gazeuse sont suffisamment rapides pour qu'il y ait équilibre. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse en étudiant expérimentalement la réaction ⟨ Fe ⟩, (HCl), (H_2), la réaction ⟨ Cr ⟩, (HCl), (H_2) et l'action de la phase gazeuse ($CrCl_2$), (HCl), (H_2) sur un barreau de fer.

Les mélanges gazeux HCl, H_2 de composition déterminée sont préparés, stockés et dosés dans un appareillage en verre comportant plusieurs gazomètres. Le liquide gazométrique est de l'acide sulfurique concentré désaéré par barbotage d'argon. Un tube laboratoire en mullite (diamètre : 10 mm) et deux tiges pleines en verre de silice (diamètre : 9 mm) délimitent une chambre de réaction où sont disposés à la suite l'un de l'autre deux barreaux (5×5×30 mm) de fer ou de chrome. Le volume occupé par la phase gazeuse dans la chambre de réaction est de l'ordre de 3 ml pour un débit de 3 l/h, la durée de séjour pour une molécule est de l'ordre de la seconde. Les chlorures métalliques sont recueillis dans un tube condenseur en mullite (diamètre : 4 mm).

La mise en température des échantillons métalliques est faite successivement sous hydrogène purifié, sous argon purifié, puis le mélange gazeux HCl, H_2 de composition et de volume déterminés (débit : 0,5-3 l/h)

passe au-dessus des barreaux métalliques. La température (1050°C) est constante. Le tube condenseur, retiré à froid, est rincé à l'eau acidifiée. Les atomes métalliques qu'il contient passent en solution. Les ions Fe^{+2} sont déterminés à l'aide d'une solution titrée de bichromate (réduction par le chlorure stanneux) et les ions Cr^{+3} à l'aide d'une solution titrée de sulfate ferreux (oxydation par le persulfate), l'indicateur est de la

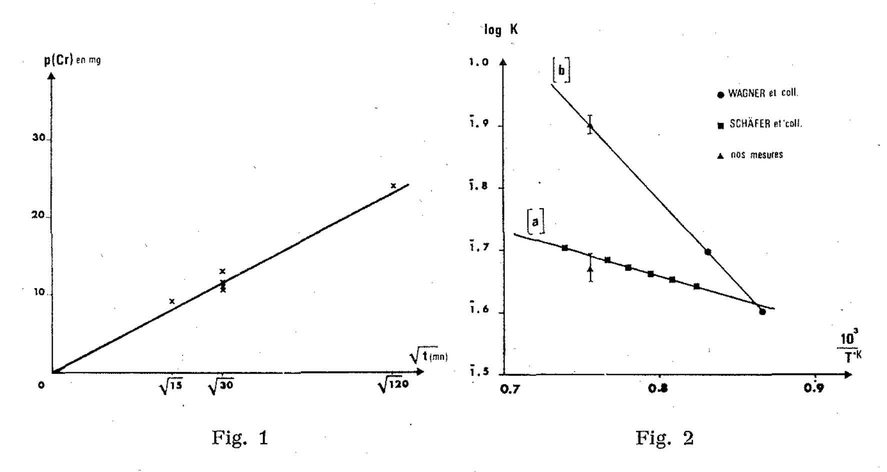


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Poids de chrome déposé au cours de la cémentation d'une éprouvette de fer Armco (3 × 5 × 25 mm).

Composition du mélange d'entrée : (H_2), 89 %; (HCl), 11 %.
Composition du mélange cémentant : $(CrCl_2)$, 0,8 %; (H_2), 89,8 %; (HCl), 9,4 %.

Fig. 2

[*a*] Constante d'équilibre K (Fe) de la réaction $\langle Fe \rangle + 2\,(HCl) = (FeCl_2) + (H_2)$ en fonction de la température.

[*b*] Constante d'équilibre K (Cr) de la réaction $\langle Cr \rangle + 2\,(HCl) = (CrCl_2) + (H_2)$ en fonction de la température.

diphénylamine. Au cours des expériences de cémentation le flux gazeux passe d'abord sur le chrome puis sur l'échantillon de fer. La concentration en chrome à la surface du fer cémenté est déterminée à l'aide de l'analyseur à sonde électronique. L'analyse globale des échantillons après dissolution dans HCl 12 M, est faite comme ci-dessus par dosage des ions Fe^{+2} et Cr^{+6}.

Résultats. — 1. *Étude de la réaction* $\langle Fe \rangle + 2\,(HCl) = (FeCl_2) + H_2$, 1050°C. — Le tableau I résume nos résultats, n_i représente le nombre de millimoles introduites dans la chambre de réaction, n_s le nombre de millimoles qui quittent la chambre de réaction durant la durée de l'expérience, K la constante d'équilibre mesurée.

TABLEAU I

Débit à l'entrée (l/h)	H_2 (n_i)	HCl (n_i)	$FeCl_2$ (n_s)	H_2 (n_s)	HCl (n_s)	K
3,000.........	88,80	11,60	0,58	89,38	10,44	0,47
0,540.........	87,70	11,60	0,59	88,29	10,42	0,48
0,480.........	0,00	99,00	28,60	28,60	41,80	0,47

Seul le barreau placé en amont est attaqué par la phase gazeuse, le deuxième barreau placé en aval reste inattaqué.

2. *Étude de la réaction* $\langle Cr \rangle + 2\,(HCl) = (CrCl_2) + H_2$, 1050°C. — Une étude préliminaire de l'équilibre chrome, chlorure de chrome liquide, H_2, HCl montre qu'il faut moins de 13 % de HCl dans le mélange H_2, HCl pour éviter la formation de chlorure liquide. Le tableau II résume nos résultats.

TABLEAU II

Débit à l'entrée (l/h)	H_2 (n_i)	HCl (n_i)	$CrCl_2$ (n_s)	H_2 (n_s)	HCl (n_s)	K
1,200.........	89,70	9,82	0,65	90,35	8,52	0,81
3,000.........	89,10	10,50	0,72	89,80	9,07	0,79
3,000.........	95,30	4,13	0,120	95,40	3,89	0,76

Seul le barreau placé en amont du flux gazeux est attaqué par la phase gazeuse, le deuxième barreau placé en aval est inattaqué.

3. *Action de la phase gazeuse* (H_2), (HCl), $(CrCl_2)$ *sur la surface du fer.* — 3.1. *Variation de poids de l'échantillon de fer :* Le tableau III résume nos résultats.

TABLEAU III

Mélange d'entrée (%) $HCl/(H_2 + HCl)$............	3,5 %			11 %		
Durée de la réaction (mn).....	15	30	240	15	30	240
Variation de poids de l'échantillon (mg/cm^2)............	+0,40	+0,07	—0,10	+0,05	+0,04	+0,01

3.2. *Poids de chrome déposé en fonction du temps :* Le poids de chrome déposé est proportionnel à la racine carrée du temps (*fig.* 1).

3.3. *Concentration en chrome à la surface après réaction :* Les analyses sont effectuées sur l'extrémité amont la première atteinte par la phase gazeuse. Elles portent sur un micron cube. Pour une durée de réaction de 15 mn, la concentration en chrome est comprise entre 60 et 66 %, pour une durée de 120 mn, la concentration est comprise entre 75 et 84 %.

CONCLUSION. — Les valeurs des constantes d'équilibre mesurées sont en parfait accord avec les valeurs données par Wagner [4] et Schäfer [3] (*fig.* 2). Il en résulte que, dans nos conditions expérimentales (chambre de réaction, température, débit), la phase gazeuse H_2, HCl introduite se met instantanément en équilibre avec la phase métallique rencontrée. Lors de l'action de la phase gazeuse (H_2), (HCl), ($CrCl_2$) en équilibre avec le chrome sur la surface du fer, la réaction d'échange

$$(CrCl_2) + \langle Fe \rangle \rightarrow \langle Cr \rangle + (FeCl_2)$$

décrit les phénomènes observés. A chaque atome de chrome déposé correspond le départ d'un atome de fer, la concentration en chrome à la surface de l'échantillon de fer s'accroît rapidement au point d'atteindre une valeur voisine de 100 % dans les premières couches atomiques, la vitesse de la réaction d'échange est contrôlée par la diffusion des atomes de fer à travers l'alliage fer-chrome superficiel, la quantité d'atomes de chrome déposés est proportionnelle à la racine carrée du temps.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

[1] H. SAINTE CLAIRE DEVILLE, *Ann.*, 120, 1861, p. 176-187.
[2] H. SCHÄFER, *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, New York, 1964, 160 pages.
[3] P. GALMICHE et A. HIVERT, *Corrosion*, 17, 1969, p. 185-191.
[4] C. WAGNER et W. STEIN, *Z. Phys. Chem.*, 192, 1943, p. 129-156.
[5] H. SCHÄFER et K. KREHL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 268, 1952, p. 35-46.

Laboratoire de Chimie
et Science des Matériaux,
Institut National
des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un nouveau composé dans la série* LiMP : *le phosphure de lithium-cadmium* LiCdP. Note (*) de MM. **Abdallah El Maslout**, **Jean-Pierre Motte**, **Charles Gleitzer** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé LiCdP est préparé à partir des éléments ou des phosphures binaires, ou encore par phosphuration de l'alliage LiCd. Il a la structure antifluorine, avec un paramètre de 6,087 Å et une distribution ordonnée des cations (groupe d'espace F $\bar{4}$3 *m*). Il est entièrement miscible avec LiZnP et LiMgP avec variations linéaires des paramètres.

Dans la série LiMP, seuls sont connus LiMgP et LiZnP préparés par Nowotny et Bachmeyer [1] et LiBeP signalé par nous-mêmes [2]. Il paraissait donc indiqué de synthétiser LiCdP. Pour cela nous avons utilisé plusieurs

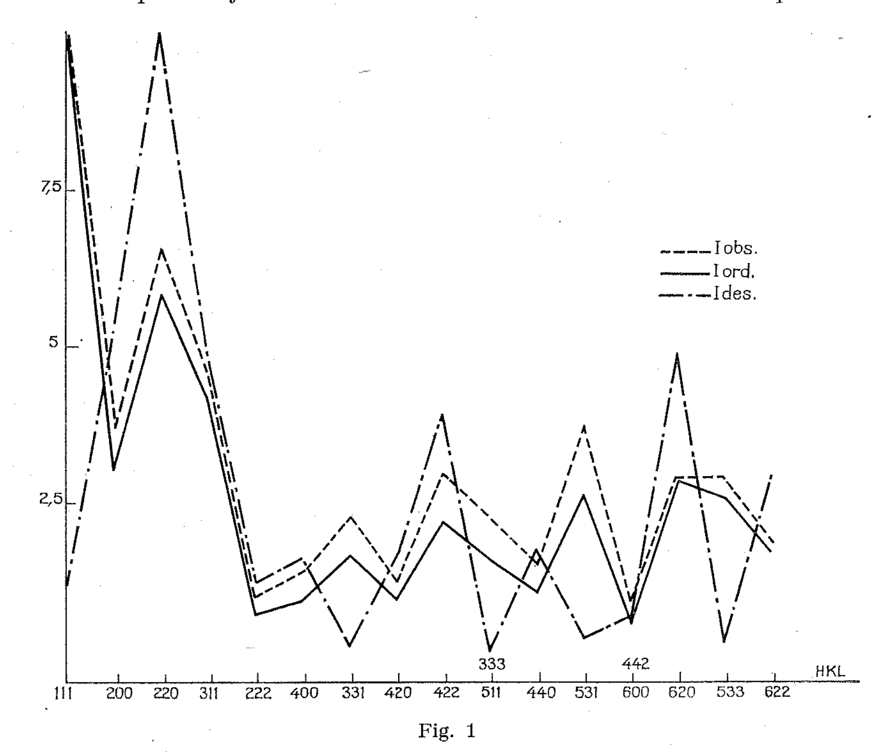


Fig. 1

méthodes partant, soit des phosphures binaires, soit des éléments, ou encore en phosphurant l'alliage Li-Cd.

Les phosphures binaires sont préparés à partir des éléments. Pour Li_3P le mode opératoire est décrit dans notre Note précédente [2]. Le phosphure

de cadmium Cd_3P_2 est obtenu selon la méthode décrite par différents auteurs [(3) à (6)]. Le produit brut est purifié par plusieurs sublimations sous vide à 650°C. On obtient ainsi une masse homogène gris métallique renfermant des monocristaux de forme allongée. Sa composition et sa structure sont contrôlées.

TABLEAU

N°	d_{obs}	h k l	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc} ord.	I_{calc} désor.
1.........	3,51	1 1 1	3,514	10	10	1,2
2.........	3,043	2 0 0	3,043	3,7	3,1	5,2
3.........	2,152	2 2 0	2,152	6,6	5,9	10
4.........	1,834	3 1 1	1,835	4,6	4,1	4,7
5.........	1,756	2 2 2	1,757	1,0	0,8	1,2
6.........	1,523	4 0 0	1,522	1,4	1,0	1,6
7.........	1,397	3 3 1	1,396	2,3	1,7	0,2
8.........	1,361	4 2 0	1,361	1,25	0,95	1,6
9.........	1,242	4 2 2	1,242	3,0	2,3	3,9
10.........	1,170	{ 3 3 3 / 5 1 1 }	1,171	2,25	1,6	0,1
11.........	1,076	4 4 0	1,076	1,5	1,1	1,7
12.........	1,028	5 3 1	1,028	3,7	2,6	0,3
13.........	1,014	{ 6 0 0 / 4 4 2 }	1,014	0,9	0,6	0,7
14.........	0,962	6 2 0	0,9624	2,9	2,8	4,8
15.........	0,928	4 3 3	0,9283	2,9	2,6	0,2
16.........	0,918	6 2 2	0,9176	1,8	1,7	2,9

La réaction entre les phosphures binaires est effectuée en ampoule de silice en évitant au maximum tout gradient thermique qui provoque la sublimation de Cd_3P_2. L'avancement est suivi par les rayons X : début à 400°C, synthèse totale à 680°C en quelques heures.

La préparation est également possible à partir des éléments, ou en phosphurant l'alliage Li-Cd, ou encore par action du phosphore sur Cd + Li_3P, à 600°C, en ampoule scellée de silice, sous atmosphère d'hélium. Cependant, la réaction à partir des phosphures binaires est la plus sûre car dans les autres méthodes le cadmium ne réagit pas totalement et tend à se sublimer malgré l'hélium.

Le produit obtenu a la structure cubique antifluorine avec $a = 6{,}087$ Å. La densité mesurée, 4,48 g/ml, correspond à 4 motifs par maille (densité calculée 4,42 g/ml). LiCdP est donc l'homologue des nitrures, phosphures et arseniures de formule générale $Li_{2n-3}M^{n+}X_{n-1}$ (7) en particulier LiMgP et LiZnP.

Il résulte des travaux antérieurs [(1), (7), (8)] que la distribution des cations sur les sites tétraédriques est désordonnée dans LiMgN et LiMgP, et ordonnée selon le type MgAgAs (9), de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, dans LiZnN

et LiZnP. Dans le cas du cadmium, il fallait donc s'attendre à l'observation d'un ordre. La comparaison des intensités de diffraction des rayons X, avec les deux modèles ordre ou désordre, montre que c'est bien le cas (*fig.* 1 et tableau). Le facteur résiduel R vaut 0,08. La distance anion-cation est de 2,64 Å.

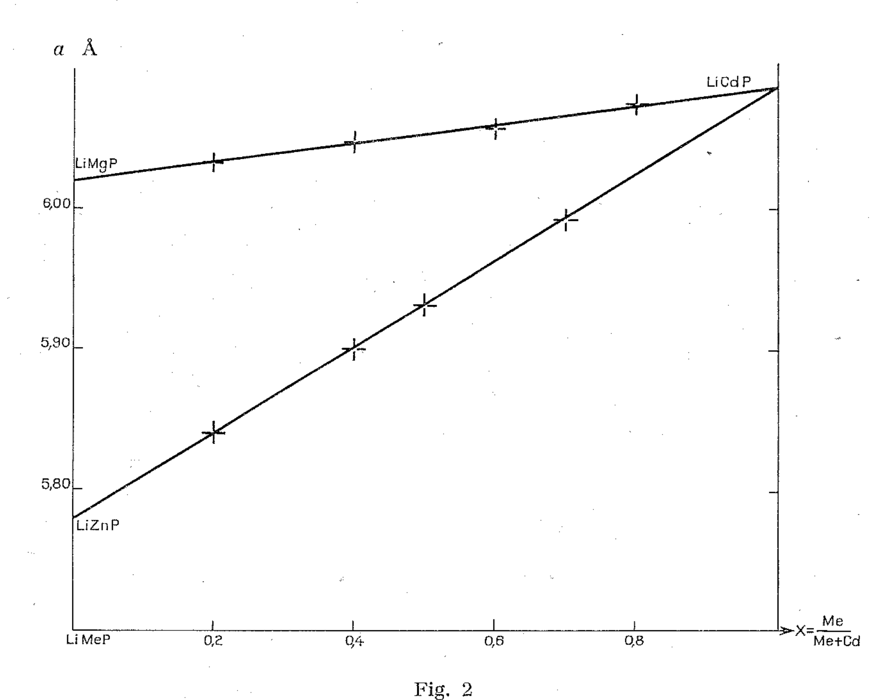


Fig. 2

Le composé LiCdP semble présenter une certaine non stœchiométrie portant sur les cations : soit x le titre en lithium dans le mélange Li + Cd; pour des valeurs de x comprises entre 0,45 et 0,80 seule la phase LiCdP apparaît aux rayons X. Ceci est corroboré par la synthèse à partir des éléments, où, très souvent, une partie du cadnium est perdue par sublimation; en le recueillant et en le pesant, on connaît la composition exacte du produit obtenu qui correspond, pour les rayons X, à LiCdP seul. Cependant, aucune variation de paramètre n'a pu être détectée dans le domaine 0,45-0,80.

LiCdP est un produit noir, assez sensible à l'humidité, l'hydrolyse conduisant à PH_3. Il réagit violemment avec HNO_3 concentré. La mise en solution s'effectue donc par l'acide nitrique dilué et l'oxydation totale est achevée par l'eau de brome. L'analyse élémentaire donne

Li : 4,8 %; Cd : 74,7 % et P : 21,0 %

pour des pourcentages calculés de

Li : 4,6 %; Cd : 74,8 % et P : 20,6 %.

Ce phosphure forme des solutions solides, en toutes proportions, avec LiMgP et LiZnP. Les variations de paramètres sont données par la figure 2.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) H. Nowotny et K. Bachmayer, *Monatsh. Chem.*, 81, 1950, p. 488.
(2) A. El Maslout et C. Gleitzer, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1177.
(3) R. Juza et K. Bär, *Z. anorg. allgem. Chem.*, (B), 28, 1935, p. 427.
(4) J. Berak et Z. Pruchnik, *Rocz. Chem.*, 42, 1968, p. 1403.
(5) W. Zdanowicz et A. Wojakowski, *Phys. Status Sol.*, 8, 1965, p. 569.
(6) G. Haacke et G. A. Castellion, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2484.
(7) R. Juza, K. Langer et K. von Benda, *Angew. Chem.*, 80, 1968, p. 373.
(8) R. Juza et F. Hund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 1.
(9) H. Nowotny et W. Sibert, *Z. Metallkde*, 33, 1941, p. 391.

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition de l'acétylacétate et du cyanacétate d'éthyle sur quelques composés oléfiniques en présence de peroxyde de diterbutyle.* Note (*) de MM. **Jean-François Pallaud** et **Robert Pallaud**, transmise par M. Georges Champetier.

L'acétylacétate d'éthyle et le cyanacétate d'éthyle possèdent des groupements attracteurs d'électrons conférant à leurs molécules la possibilité d'engendrer des carbanions. Les hydrogènes du groupement méthylénique appartenant à ces composés sont suffisamment mobiles pour être arrachés par les radicaux libres produits par la thermolyse d'un amorceur tel le peroxyde de diterbutyle. Le radical formé au cours de cette première phase s'ajoute sans difficulté à la double liaison de l'oléfine. La réaction se déroule suivant le mécanisme classique ci-dessous indiqué :

(1) $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO^{\bullet}$;

(2) $(CH_3)_3CO^{\bullet} + R{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_3CO{-}CHR{-}CH_2^{\bullet}$;

(3) $(CH_3)_3CO{-}CHR{-}CH_2^{\bullet} + HCHR'COOC_2H_5$
$\rightarrow (CH_3)_3CO{-}CHR{-}CH_2{-}CHR'{-}COOC_2H_5 + H^{\bullet}$;

(4) $H^{\bullet} + R{-}CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet}$;

(5) $R{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet} + H{-}CHR'COOC_2H_5 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHR'COOC_2H_5 + H^{\bullet}$.

La formation de télomères et de polymères produits en quantités appréciables est due à l'addition du radical intermédiaire formé transitoirement au cours de la réaction (4) sur la liaison éthylénique

$$R{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet} + R{-}CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHR{-}CH_2^{\bullet}.$$

Les facteurs suivants interviennent dans la réaction :

— l'amorceur dont la décomposition déclenche la réaction en chaîne; la vitesse de réaction de cette dernière est fonction de la vitesse de décomposition, elle-même déterminée par la température; le peroxyde de diterbutyle est un amorceur suffisamment efficace dont la durée de demi-vie est de 1 h à 150°;

— l'énergie de dissociation de la liaison carbone-hydrogène;

— la durée de la réaction.

En général, on obtient le composé d'addition correspondant à la fixation de l'ester en proportion équimoléculaire. Toutefois si on veut obtenir des rendements moyens, il est indispensable d'opérer en présence d'un excès d'ester. Les proportions doivent être d'une mole de composé insaturé pour 10 moles d'ester. La littérature ne mentionne à notre connaissance que peu de résultats sur ces réactions particulières. Aussi, nous avons étudié les réactions d'addition du cyanacétate et de l'acétylacétate d'éthyle sur les composés oléfiniques suivants : allylbenzène, allyl-1 méthoxy-4 benzène, allyl-1 éthoxy-4 benzène, allyl-1 diméthoxy-3.4 benzène, allyl-1

TABLEAU

R	*Addition du cyanacétate d'éthyle* Produit obtenu : R—CH(C≡N)($COOC_2H_5$)			*Addition du malonate d'éthyle* Produit obtenu : R—CH($COOC_2H_5$)($COOC_2H_5$)		
	É (°C/mmHg)	$n_{t°C}^{D}$	Rdt %	É (°C/mmHg)	$n_{t°C}^{D}$	Rdt %
C_6H_5—$(CH_2)_3$	159-162/$_{1}$	1,5051/$_{32}$	21	132-134/$_{0,1}$	1,5970/$_{28}$	24
CH_3O—C_6H_4—$(CH_2)_3$	192-194/$_{1}$	1,5200/$_{24}$	21	188-190/$_{1}$	1,4922/$_{29}$	18
C_2H_5O—C_6H_4—$(CH_2)_3$	177-179/$_{0,2}$	1,5110/$_{23}$	17	176-178/$_{0,3}$	1,4958/$_{21}$	14,5
$(CH_3O)_2C_6H_3$—$(CH_2)_3$	175-178/$_{0,1}$	1,5180/$_{25}$	18	187-189/$_{0,1}$	1,5220/$_{23}$	11,5
$(CH_3)_2CH$—C_6H_4—$(CH_2)_3$	161-164/$_{0,6}$	1,4982/$_{22}$	27	160-164/$_{0,4}$	1,4940/$_{22}$	12
$CH_2O_2C_6H_3$—$(CH_2)_3$	202-204/$_{0,8}$	1,5279/$_{28}$	14	206/$_{1}$	1,5379/$_{26}$	6,5
C_2H_5S—C_6H_4—$(CH_2)_3$	222-224/$_{3,5}$	1,5370/$_{23}$	22,5	212-228/$_{2,5}$	1,5371/$_{23}$	7
C_6H_9—$(CH_2)_2$	124-130/$_{0,6}$	1,4870/$_{28}$	12	116-120/$_{0,4}$	1,4840/$_{27}$	17

isopropyl-4 benzène, allyl-1 méthylènedioxy-3.4 benzène, allyl-1 éthylthiol benzène, vinyl-4 cyclohéxène-1.

Les composés d'addition obtenus sont consignés dans les tableaux suivants; les rendements sont calculés à partir de l'éthylénique entré effectivement dans la réaction.

Mode opératoire. — Les dérivés allyliques des méthoxy, éthoxy, isopropyl, éthylthio benzènes ont été préparés par la méthode de Tiffeneau, le solvant étant du THF, en utilisant le procédé dit du magnésien inversé (le magnésien est siphonné sous azote et ajouté goutte à goutte.

L'allyl-1 diméthoxy-3.4 benzène a été obtenu par méthylation par le sulfate de méthyle de l'eugénol préalablement purifié par distillation.

L'allyl-1 méthylènedioxy-3.4 benzène ou safrol a été purifié par distillation fractionnée.

Réaction d'addition. — Un mélange de 1/10 de mole d'oléfine, 1 mole d'ester et 0,03 mole de peroxyde de diterbutyle est chauffé au reflux vers 130° pendant 3 h. Après refroidissement, on traite par une solution aqueuse diluée d'hydrosulfite de sodium, afin de détruire le peroxyde qui n'aurait pas été décomposé. La solution organique, décantée et séchée, est soumise à une distillation fractionnée. On élimine l'ester et le composé éthylénique n'ayant pas réagi, puis on isole le composé d'addition. Il reste des télomères et des polymères dans le résidu.

La pureté des composés a été contrôlée par l'analyse élémentaire et l'examen des spectres d'absorption dans l'infrarouge.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) Pryor, *Free Radicals*, Mac Graw Hill, 1966, p. 221.

(2) Sosnowsky, *Free radical Reactions in préparative organic Chemistry*, Mac Millan, 1964, p. 137.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfonation d'alcynes β-siliciés.* Note (*) de MM. **Paul Bourgeois** ([1]) et **Georges Mérault** ([1]), présentée par M. Henri Normant.

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle ou le « dioxanne, SO_3 » réagissent sur les alcynes β-siliciés pour donner des réactions de sulfonation avec scission de la liaison carbone-silicium. Au cours de cette sulfonation, on observe le passage de la structure acétylénique à une structure allénique et l'on synthétise ainsi des esters siliciés d'acides sulfoniques α-alléniques. Un mécanisme qui pourrait expliquer ces résultats est proposé.

Nous avons montré antérieurement [([2]), ([3])] que les alcynes α-siliciés de type $\Sigma C \equiv CSiR_3$ réagissaient avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle (I), pour donner divers composés sulfoniques siliciés, en particulier des esters siliciés d'acides sulfoniques α-acétyléniques [$\Sigma = C_6H_5$, CH_2Cl, $(CH_3)_3C$, R_3Si]. Dans certains cas, l'hydrolyse de ces composés [$\Sigma = (CH_3)_3C$, R_3Si] nous a permis de synthétiser les acides sulfoniques α-acétyléniques correspondants.

Dans ce travail, nous avons envisagé la sulfonation d'un alcyne β-silicié et d'un alcyne à la fois α et β-disilicié au moyen de (I) mais également en utilisant le « dioxanne SO_3 » (II) comme agent de sulfonation et avons obtenu les résultats suivants :

A. Résultats. — 1° *Sulfonation du triméthylsilyl-3 propyne.* — Par simple mélange des réactifs, nous obtenons l'ester silicié de l'acide propadiènesulfonique, (III).

$$Me_3SiCH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{ou « dioxanne, } SO_3 \text{ »}]{ClSO_3SiMe_3} Me_3SiCl \text{ ou dioxanne} + CH_2{=}C{=}C\begin{cases}H\\SO_3SiMe_3\end{cases} \quad \text{(III)}$$

Dans les deux cas, la réaction de sulfonation a lieu avec scission de la liaison carbone-silicium et est accompagnée d'un réarrangement de la structure acétylénique en structure allénique.

Le composé (III) a été identifié par infrarouge, RMN et par microanalyse. A notre connaissance, il n'était pas décrit.

2° *Sulfonation du bis (triméthylsilyl)-1.3 propyne.* — Selon un processus expérimental identique, nous synthétisons le triméthylsilyl-1 propadiènesulfonate de triméthylsilyle (IV).

$$Me_3SiCH_2{-}C{\equiv}CSiMe_3 \xrightarrow{(I)} CH_2{=}C{=}C\begin{cases}SiMe_3\\SO_3SiMe_3\end{cases} \quad \text{(IV)}$$

On observe également dans ce cas une sulfonation en même temps qu'un réarrangement de la forme acétylénique en structure allénique. Le

dérivé (IV) a été identifié par ses caractéristiques physicochimiques (infrarouge, RMN), par microanalyse et par l'étude de ses produits d'hydrolyse :

a. L'hydrolyse d'une solution éthérée de (IV) donne, en plus de l'hexaméthyldisiloxane, de l'acide triméthylsilyl-1 propadiènesulfonique (V); cependant, à côté de ce dernier on note la présence des acides sulfoniques isomères (VI) et (VII) qui correspondent à la désilylation de (V) :

$$\text{(IV)} \xrightarrow[-Me_6Si_2O]{+H_2O} \underset{\text{(V)}\ (60\%)}{CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup SiMe_3\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}} + \underbrace{\underset{\text{(VI)}}{CH_2{=}C{=}CHSO_3H} + \underset{\text{(VII)}}{CH_3{-}C{\equiv}CSO_3H}}_{(40\%)} \quad (^5)$$

Ces acides qui n'ont pu être isolés, ont été identifiés par une étude RMN faite à partir du mélange. De plus, par action du triméthylchlorosilane, nous avons obtenu les esters siliciés correspondants, c'est-à-dire (III) et (IV) ainsi que l'ester silicié de (VII).

b. Lorsqu'on effectue l'hydrolyse en présence de quantité stœchiométrique de carbonate de sodium, on obtient les sels de sodium de (V) et de (VI).

$$\text{(IV)} \xrightarrow[Na_2CO_3]{H_2O} \underset{\text{(VIII)}}{CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup SiMe_3\\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}}\ 60\,\% + \underset{\text{(IX)}}{CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}}\ 40\,\%$$

(VIII) a été caractérisé par son sel de S-benzylthiouronium et (IX) par son ester triméthylsilicié qui est le composé (III) déjà obtenu avec le triméthylsilyl-3 propyne. A notre connaissance, aucun de ces composés n'était décrit.

B. Interprétation. — 1° *Sulfonation.* — Il a été montré que lors des réactions de sulfonation de systèmes insaturés, siliciés ([3]) ou non ([4]), on pouvait admettre la formation initiale d'adduits de SO_3, généralement instables mais qui ont pu être isolés dans certains cas ([4]). Avec les dérivés propargyliques siliciés, nous pouvons envisager un tel adduit qui conduirait aux dérivés alléniques sulfoniques. Cette évolution pourrait s'effectuer selon un transfert cyclique concerté à six centres.

$$\geq Si{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}\Sigma \longrightarrow \left[\geq Si{-}CH_2{-}C\overset{\equiv}{\cdots}C{-}\Sigma \ (SO_3) \longleftrightarrow \geq Si{-}CH_2{-}\overset{+}{C}{=}\underset{SO_3^-}{C}{-}\Sigma\right]$$

$(\Sigma = H\,;\ SiMe_3)$

$$H_2C{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup \Sigma\\ \diagdown SO_3Si\leq\end{matrix} \longleftarrow \text{[état de transition cyclique : } CH_2,\ \overset{+}{C}{=}C{-}\Sigma,\ S(=O)_2{-}O^-,\ Si\text{]} \longleftarrow$$

Un mécanisme du même type a été proposé par Clifford et Kitching ([6]) pour expliquer l'insertion de SO_2 aux dérivés propargyliques stanniques.

2° *Désilylation.* — La C-désilylation accompagnée de l'isomérisation allène-acétylène, observée lors de l'hydrolyse de (IV) pourrait être interprétée en faisant intervenir les deux carbanions intermédiaires résultant de l'élimination du groupement silicié dans le dérivé (V).

$$CH_2=C=C\begin{matrix}\diagup SiMe_3\\ \diagdown SO_3H\end{matrix} \xrightarrow[-Me_3SiOH]{+H_2O} \left[CH_2=C=\bar{C}-SO_3H \leftrightarrow \bar{C}H_2-C\equiv CSO_3H\right]$$

La protonation de l'un ou l'autre de ces carbanions conduirait aux acides sulfoniques non siliciés, (VI) et (VII). Des réactions du même type, mettant en jeu un réarrangement allène-acétylène, ont été observées par Kuivila ([7]) lors des scissions de dérivés alléniques α-stanniques par les réactifs électrophiles.

C. Partie expérimentale. — 1° *Sulfonation du triméthylsilyle*-3 *propyne.* — L'appareillage est constitué d'un ballon à deux tubulures, d'un réfrigérant relié à une colonne desséchante et d'une ampoule à brome. A 11,2 g (0,1 Mole) du dérivé acétylénique, préparé selon la méthode décrite par Cadiot et coll. ([8]), nous ajoutons 18,7 g de $ClSO_3SiMe_3$. Par distillation nous isolons tout d'abord le triméthylchlorosilane puis le propadiènesulfonate de triméthylsilyle : 16,3 g; Rdt 85 %; $É_1$ 95-98°; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,113; I. A. théorique, 291; I. A. exp., 292. Analyse : calculé %, $C_6H_{12}O_3SSi$, C 37,50; H 6,25; S 16,66; Si 14,58; trouvé %, C 36,90; H 6,04; S 16,26; Si 13,91. Infrarouge : ν C=C=C, 1975 cm^{-1}; RMN, triplet à $6{,}17.10^{-6}$, doublet à $5{,}45.10^{-6}$, singulet à $0{,}4.10^{-6}$.

La sulfonation par le « dioxanne, SO_3 » se fait selon une technique identique. Nous obtenons (III) avec un rendement de 82 %. $É_1$ 96-98°; n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,112; I. A. théorique, 291; I. A. exp., 288. Analyse : calculé %, $C_6H_{12}O_3SSi$, C 37,50; H 6,25; S 16,66; Si 14,58; trouvé %, C 37,57; H 6,33; S 15,99; Si 14,25. Les spectres infrarouge et RMN sont identiques à ceux du composé (III) obtenu à partir de (I).

2° *Sulfonation du bis (triméthylsilyl)-1.3 propyne* ([9]). — Même mode opératoire : $ClSO_3SiMe_3$: 18,7 g (0,1 mole); alcyne : 18,4 g (0,1 mole). On obtient 21 g de (IV), Rdt 80 %; $É_2$ 135-137°; n_D^{20} 1,4632; d_4^{20} 1,031; I. A. théorique, 212; I. A. exp., 217. Analyse : calculé %, $C_9H_{20}O_3SSi_2$, C 40,90; H 7,57; S 12,12; Si 21,21; trouvé %, C 40,82; H 7,52; S 12,36; Si 21,31. Infrarouge : ν C=C=C, 1960 cm^{-1}; RMN, singulets à $5{,}00.10^{-6}$, $0{,}25.10^{-6}$ et $0{,}38.10^{-6}$.

3° *Hydrolyse de* (IV). — *a.* 13,5 g de (IV) en solution dans 50 cm^3 d'éther sont traités par 5 cm^3 d'eau; après évaporation on obtient une huile brune qui est mise à réagir avec Me_3SiCl. Par distillation, nous isolons les dérivés siliciés de (VI) et de (VII) qui ont été identifiés par infrarouge et RMN, puis l'ester silicié de (V).

b. 13,5 g de (IV) en solution dans 50 cm^3 d'éther sont neutralisés par l'équivalent d'une solution de Na_2CO_3, 1 N. Après évaporation à sec nous obtenons un solide blanc.

Une partie, traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de S-benzylthiouronium donne le sel de S-benzylthiouronium de (V) : F 173°. Analyse : calculé %, $C_{14}H_{22}O_3N_2S_2Si$, C 46,92; H 6,14; N 7,82; S 17,88; Si 7,64; trouvé %, C 46,91; H 6,12; N 7,99; S 17,83; Si 7,64.

Une autre partie du solide chauffé avec Me_3SiCl en présence de dioxanne donne respectivement (III) et (IV).

CONCLUSION. — Comme avec de nombreux composés organosiliciques, il est possible de réaliser la sulfonation des alcynes β-siliciés. Cependant, la réaction est accompagnée d'un réarrangement acétylène-allène et permet ainsi de synthétiser les esters siliciés d'acides sulfoniques α-alléniques. A notre connaissance, aucun dérivé de cette classe n'avait été décrit.

(*) Séance du 18 août 1971.

(1) Groupe de Recherche de Monsieur le Doyen R. Calas.

(2) R. CALAS et P. BOURGEOIS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1525.

(3) P. BOURGEOIS et R. CALAS, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 89-94.

(4) F. G. BORDWELL, M. L. PATERSON et C. S. RONDESTVEDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3945.

(5) On met également en évidence un dérivé cétonique sulfonique qui est très vraisemblablement le dérivé d'hydratation de l'acide (VII).

(6) W. F. CLIFFORD et N. KITCHING, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 107.

(7) H. G. KUIVILA et J. C. COCHRAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7152.

(8) J. C. MASSON, M. LE QUAN et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 777.

(9) Ce composé a été obtenu par Jaffe (10) par lithiation suivie de silylation de l'allène. Nous l'avons préparé en faisant réagir le triméthylchlorosilane sur le magnésien du triméthylsilylsilyl-1 chloro-3 propyne.

(10) F. JAFFE, *J. Organometal. Chem.*, 23, 1970, p. 53-62.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Etain
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation en pipéridines des hydroxy*-1 *amino*-5 *alcanes*. Note (*) de MM. **André Venot** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

Par chauffage des hydroxy-1 amino-5 alcanes en présence de nickel de Raney on obtient les pipéridines correspondantes avec des rendements excellents. La réaction peut être effectuée en autoclave sous pression d'hydrogène ou, plus simplement, par reflux des solutions dans l'éthylbenzène.

Nous avons constaté que l'hydrogénation catalytique des N-(ω-hydroxyamyl) amides est une réaction complexe; nous n'avons pu isoler les aminoalcools intermédiaires, ce qui nous a conduit à étudier la transformation des hydroxy-1 amino-5 alcanes par chauffage en présence de nickel de Raney.

Il est bien connu que les amines sont alkylées par les alcools primaires ou secondaires au cours du chauffage en présence d'un catalyseur d'hydrogénation; la réaction est effectuée dans un solvant à reflux en présence de nickel de Raney ou plus souvent, en autoclave et à température élevée ([1]) à l'aide des oxydes de chrome et de cuivre. La formation de l'amine résulte de l'hydrogénation de l'aldéhydate

$$R—CHOH \xrightarrow{-H_2} R—\underset{|}{C}=O + R'—\underset{|}{N}H \rightarrow R—\underset{|}{C}(OH)—\underset{|}{N}—R' \xrightarrow{+H_2} R—\underset{|}{C}H—\underset{|}{N}—R'$$

d'ammoniac ([2]) ou de l'imine de déshydratation [([3]), ([4]), ([5])]. Ces réactions sont accompagnées de la formation accessoire d'amines plus substituées par un mécanisme qui a déjà été étudié [([2]), ([5])].

On a signalé la formation de pipéridines et de pyrrolidines à partir de glycols [([6]), ([7])] :

$$HO(CH_2)_n OH + R'NH_2 \rightarrow \widehat{(CH_2)_n NR'} \qquad (n = 4 \text{ ou } 5)$$

et la cyclisation d'aminoalcools complexes ([8]).

La cyclisation de δ-aminoalcools en pipéridines par action du nickel de Raney ne semble pas avoir été étudiée; elle constitue pourtant une excellente méthode de préparation des pipéridines au laboratoire. Les seules méthodes pratiques de fermeture des hétérocycles azotés consistaient jusqu'à présent dans la réaction d'une amine sur un dérivé dibromé ([9]), la cyclisation des amines δ-halogénées ([10]) ou la déshydratation sur alumine des δ-aminoalccols ([11]).

La méthode que nous proposons consiste à chauffer l'aminoalcool en présence de nickel de Raney. La réaction peut être effectuée en autoclave sous pression d'hydrogène ou, plus simplement, à reflux d'une solution et sans apport d'hydrogène.

1. PRÉPARATION DES PIPÉRIDINES PAR CYLISATION DES HYDROXY-1 AMINO-5 ALCANES EN AUTOCLAVE :

$$HO(CH_2)_4—CHR(NHR') \xrightarrow{NiR} \text{pipéridine } N—R' \text{ (substituée en 2 par R)}$$

La cyclisation est effectuée sous une pression d'hydrogène de 80 à 90 atm pendant 6 à 12 h à 195°; à température plus basse la formation de produits indistillables est plus élevée. On utilise le nickel dans la proportion de 40 % du poids de l'aminoalcool; cette quantité importante de catalyseur constitue le seul inconvénient de la réaction. Il s'agit d'un nickel du type W 2 ([12]) qu'il est préférable de ne pas laver à fond. On a ainsi préparé une série de pipéridines connues (tableau A, méthode *a*).

TABLEAU A

$$R'NH—(CH_2)_5—OH \rightarrow \text{pipéridine } N—R' + H_2O$$

R'.	C_2H_5	n-C_3H_7	iso-C_3H_7	n-C_4H_9	iso-C_4H_9	n-C_5H_{11}
Rdt % (*a*).	76	86	87,5	82,5	86	86
Rdt % (*b*).	82	85	89	90	88	90

2. CYCLISATIONS EFFECTUÉES A REFLUX D'UNE SOLUTION DE L'AMINO-ALCOOL. — On ajoute 40 % en poids de nickel de Raney grossièrement lavé à l'aminoalcool dilué par 4 à 5 fois son volume de solvant. L'eau de réaction est éliminée par une distillation azéotropique lente. Des prélèvements permettent de suivre l'évolution de la réaction par la variation de l'intensité de la bande d'absorption infrarouge de la fonction alcool. La réaction est terminée en 2 h dans le benzène, 30 à 45 mn dans le toluène, 15 mn dans l'éthylbenzène; on maintient encore 1 h à reflux pour éliminer toute trace d'aminoalcool. Les rendements sont un peu plus élevés dans l'éthylbenzène que dans le benzène (tableau A, méthode *b*).

Nous avons également cyclisé l'anilino-5 pentanol-1 en N-phénylpipéridine (Rdt 93,5 %) et le cyclohexylamino-5 pentanol-1 en N-cyclohexylpipédérine (Rdt 92 %). La cyclohexylpipéridine est souillée de 2 % de phénylpipédirine et la phénylpipéridine contient 4 % de cyclohexylpipéridine; le nickel de Raney a donc provoqué une légère hydrogénation ou déshydrogénation de l'homocycle.

Les pipéridines obtenues après un premier tour de distillation contiennent un peu d'alcoylbutylamine qui a été isolée dans plusieurs cas et caractérisée à l'état de phénylthiourée. Cette amine secondaire provient probablement de la décarbonylation de l'aldéhyde formé par déshydrogénation de la fonction alcool; on l'élimine facilement après amidation par le chlorure d'acétyle.

Les résultats cités dans le tableau A montrent que le rendement en pipéridine ne semble pas affecté par l'encombrement du substituant R'; on arrive à la même conclusion en examinant les rendements en pipéridines synthétisées à partir d'aminoalcools plus encombrés au voisinage de l'azote (tableau B).

TABLEAU B

$$R'NH-CH(R)-(CH_2)_4OH \rightarrow \text{pipéridine } N-R', \; R$$

R'............	C_2H_5	n-C_4H_9	iso-C_3H_7	iso-C_3H_7	iso-C_3H_7	iso-C_3H_7
R.............	C_2H_5	n-C_3H_7	C_2H_5	n-C_3H_7	n-C_4H_9	n-C_5H_{11}
Rdt %........	89,5	91,8	90,5	92	92,6	91,8

Certains des aminoalcools utilisés étaient inconnus, ils ont été préparés par action des lithiens sur des α-aminotétrahydropyrannes [13] :

$$\text{(tétrahydropyranne, O, NHR')} + R\,Li \rightarrow R'NH-CH(R)(CH_2)_5OH$$

R'	R	Rdt %	É (°C/mm Hg)	n_{23}^{D}	d_4^{23}
iso-C_3H_7	C_2H_5	93,5	123/10	1,4518	0,8733
iso-C_3H_7	n-C_3H_7	94	131/10	1,4520	0,8671
iso-C_3H_7	n-C_4H_9	91	140/10	1,4531	0,8698
iso-C_3H_7	n-C_5H_{11}	75	152/12	1,4541	0,8646

Si les rendements en pipéridines ne sont pas affectés par l'encombrement au voisinage de l'azote, par contre la vitesse de réaction est sensible à cet encombrement. Nous l'avons vérifié en cyclisant sur nickel de Raney une solution benzénique d'un mélange en poids égaux de deux aminoalcools; les analyses chromatographiques des prises d'essais montrent que c'est toujours l'aminoalcool le moins encombré qui se cyclise le plus rapidement.

Comme nous l'avons indiqué au début de cette Note on admet généralement que l'alcoylation des amines par les dérivés carbonylés procède par l'intermédiaire d'un aldéhydate d'ammoniac ou d'une imine [(3), (4), (5)]. Notre synthèse de N-alcoylpipéridines peut donc faire intervenir une énamine qui est peut être responsable de la formation de polymères indistillables. Nous avons pu mettre en évidence cette énamine peu stable dans les produits de transformation de l'isopropylamino-5 octanol-1 à 80° au contact d'un nickel dégazé [14] :

$$(CH_3)_2CH-NH-CH(C_3H_7)-(CH_2)_4OH \rightarrow \text{tétrahydropyridine}(C_3H_7,\; N-CH(CH_3)_2) \xrightarrow{H_2} \text{pipéridine}(C_3H_7,\; N-CH(CH_3)_2)$$

L'analyse (CPV) du distillat décèle environ 30 % de pipérideine. Le spectre infrarouge (3 700 et 1645 cm^{-1}) vérifie la présence d'une fonction énamine dont les hydrogènes vinyliques sont en *cis* d'après le spectre de RMN (doublet à $\delta = 5,85$, multiplet à $\delta = 4,25$). L'hydrogénation transforme le mélange en isopropyl-1 propyl-2 pipéridine.

Une étude plus complète sera publiée dans un autre périodique.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) C. F. Winans et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 306.
(2) E. J. Schwoegler et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3499.
(3) A. Guyot et M. Fournier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 203.
(4) R. G. Rice et E. J. Kohn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4052.
(5) G. N. Kao, B. D. Tilak et K. Venkataraman, *Sci. Ind. Res.*, 14 B, 1955, p. 624.
(6) J. H. Paden et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2487.
(7) R. M. Hill et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1033.
(8) L. J. Kitchen et C. B. Pollard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 854.
(9) M. Scholtz et P. Friemhelt, *Chem. Ber.*, 32, 1899, p. 848.
(10) S. Gabriel, *Chem. Ber.*, 24, 1891, p. 3233.
(11) I. Scriabine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 14, 1947, p. 456.
(12) R. Mozingo, *Org. Synt.*, coll. vol. III, p. 181.
(13) J. Brocard et C. Glacet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 593.
(14) W. H. F. Sasse, *Org. Synt.*, 46, p. 5.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59-Villeneuve-d'Ascq, Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthyl-2 propanetriol-1.2.3 et chloro-1 méthyl-2 propanediol-2.3 : synthèse et acétalisation.* Note (*) de MM. **Pierre Calinaud** et **Jacques Gelas**, présentée par M. Ivan Peychès.

La synthèse de méthyl-2 glycérol et celle de sa chlorhydrine α permettent d'aborder l'étude des acétals cycliques qui en dérivent. Les spectres infrarouges et de RMN des acétonides de ces deux matières premières sont présentés.

Nos observations relatives aux acétals cycliques du glycérol [1] nous ont incités à étendre notre domaine de recherche à d'autres triols. Fort peu de travaux ont été consacrés aux dioxolannes et dioxannes-1.3 préparés à partir de glycérols substitués et, plus généralement, d'alcoyl-triols.

Cette Note présente nos premiers résultats dans cette voie.

A. Synthèse du méthyl-2 propanetriol-1.2.3 (MPT). — Quelques méthodes de préparation du MPT sont citées dans la littérature, mais elles font appel à des procédés lents, nécessitant plusieurs étapes souvent délicates et mettant en jeu des matières premières souvent peu courantes [2].

Nous avons trouvé dans la dihydroxylation de l'alcool méthylallylique par l'eau oxygénée en présence d'acide tungstique, en apportant des modifications au mode opératoire décrit pour la synthèse du butanetriol-1.2.3 [3], un moyen d'accès convenable au MPT :

On additionne lentement 72 g (1 mole) de méthyl-2 propénol-1 à 60 g d'eau oxygénée à 110 vol. contenant en solution 1 g d'acide tungstique. La réaction, exothermique, est contrôlée par un bain d'eau glacée. La solution est ensuite relarguée par du carbonate de potassium et la phase organique reprise par de l'éthanol. La distillation de la solution éthanolique permet d'obtenir le triol brut (Rdt 75 %) dont la rectification donne une fraction pure ($É_{10}$ 151-155°C; n_D^{20} 1,4659) avec une décomposition importante : Rdt final 39-35 %.

B. Synthèse du chloro-1 méthyl-2 propanediol-2.3 (CMPD). — A notre connaissance la littérature ne mentionne qu'une seule synthèse du CMPD : la dihydroxylation performique du chlorure de méthylallyle [4]. Nous avons pensé que l'addition d'acide hypochloreux sur l'alcool méthylallylique, selon un mode opératoire très classique, pouvait également constituer un moyen d'accès à la chlorhydrine recherchée. Une telle méthode permet effectivement d'atteindre le CMPD ($É_{10}$ 109-110°C; n_D^{23} 1,4648; d^{22} 1,243; Rdt 50 %) aux côtés de produits secondaires qui seront décrits ultérieurement.

C. Acétals cycliques. — L'acétalisation du MPT et du CMPD par l'acétone conduit aux dioxolannes-1.3 (**1** et **2**) :

$(H_3C)_2C<(O-, O-)>C(CH_3)(CH_2OH)$ **1** — $(H_3C)_2C<(O-, O-)>C(CH_3)(CH_2Cl)$ **2**

1	**2**
É$_{12}$ 80-81°C	É$_{10}$ 59-60°C
n_D^{20} 1,4302	n_D^{20} 1,4347
d^{22} 1,094	Infrarouge. C—Cl : 733 cm^{-1}

	1	**2**
Infrarouge (5). C—O—C—O—C	1199 cm^{-1}	1200 »
	1146 »	1156 »
	1103 »	1106 »
	1049 »	1060 »

Le spectre infrarouge du dioxolanne **1** dans le domaine de l'absorption due au groupement hydroxyle (6) révèle la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire :

	Concentration	
	M/10	M/100
ν_{OH} libre (f)	3 636 cm^{-1}	3 636 cm^{-1}
ν_{OH} intra (b)	3 584 »	3 584 »
ν_{OH} inter (i)	3 508 »	–

Cette liaison intramoléculaire s'avère plus forte ($\Delta\nu = \nu_f - \nu_b = 52$ cm^{-1}) que celle que nous avons mesuré dans les mêmes conditions pour le diméthyl-2.2 hydroxyméthyl-4 dioxolanne-1.3 (39 cm^{-1}). Nous poursuivons nos investigations avec d'autres alkyl-dioxolannes de ce type, afin de proposer une interprétation convenable de ce phénomène.

Le spectre de RMN (7) du composé **1** en solution dans le DMSO présente un intérêt particulier :

H_3C, H_3C : s 1,27 (6) ; O 1, 2, O 3, 4, 5 ; $H_{a'}$, $H_{b'}$: dd 3,75 (2) ; CH_3 s 1,18 (3) ; H_a, H_b—C : 2d 1,27 (2) ; O—H_c dd 4,75 (1)

Le signal dû au groupement méthylène en 5 apparaît sous forme d'un spectre AB : $J_{a'b'} = 8,4$ Hz. L'emploi du DMSO permet de révéler le couplage $^3J_{HOCH_2}$: pour le groupement hydroxyle il se traduit par la présence

de deux doublets dus au fait que les deux protons H_a et H_b sont diastéréotopiques; on mesure

$$^{3}J_{H_c-O-CH_a} = 5{,}6\ \text{Hz} \qquad \text{et} \qquad ^{3}J_{H_c-O-CH_b} = 5{,}8\ \text{Hz}.$$

La constante de couplage géminé J_{ab}, mesurée directement sur le spectre, a pour valeur 2,1 Hz.

Pour chaque groupement méthylène, on note que la partie de signal due à un seul proton présente une structure fine (dédoublement) qui peut s'interpréter par l'existence d'un couplage à longue distance sélectif en W : $^{4}J_{aa'} = 0{,}4$ Hz.

Enfin on peut relever que les deux groupements méthyle en 2 sont équivalents, contrairement à ce que l'on observe lorsque l'atome de carbone 4 est monosubstitué.

On retrouve dans le spectre de RMN du composé **2** :

S 1,35 (6) { H_3C, H_3C } — O, O — $H_{a'}$, $H_{b'}$ } dd 3,51 (2) — CH_3 S 1,35 (3) — C (H_b, H_a, Cl) d 3,84 (2)

la même particularité de non équivalence des protons des groupements méthylène de la molécule :

$$J_{ab} = 2{,}4\ \text{Hz}, \qquad J_{a'b'} = 8{,}4\ \text{Hz},$$

ainsi que la présence d'un couplage à longue distance en W :

$$^{4}J_{aa'} = 0{,}9\ \text{Hz}.$$

(*) Séance du 2 août 1971.

(1) J. Gelas, *Thèse d'État*, Clermont-Ferrand, 1969, n° C. N. R. S. AO 3 604.

(2) G. W. Hearne et C. G. Schwarzer, U. S. Pat. n° 2. 600.766; *Chem. Abstr.*, 47, 1732.

(3) K. A. Saegbath, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1212.

(4) S. I. Zadykh-Zade, D. A. Ashurov et S. B. Tatliev, Brevet russe (U. R. S. S., 1967, Cl. CO 7 *c*); *Chem. Abstr.*, 68, 39093 *m*.

(5) « Beckmann » IR 8 solutions dans CCl_4 (**1**) et CS_2 (**2**).

(6) « Leitz » à réseaux, cellules d'épaisseur proportionnelle à la concentration de la solution, bandes relevées par rapport aux bandes de référence des vapeurs d'eau et d'ammoniac.

(7) « Varian » A 60, solutions à 20 % dans le DMSO (**1**) et dans CCl_4 (**2**). s (singulet), dd (doublet de doublet); les déplacements chimiques sont indiqués en parties par million par rapport au TMS; l'intensité relative est entre parenthèses.

Groupe de Chimie organique 1,
U. E. R. à dominante Recherche
et École nationale supérieure de Chimie,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination expérimentale de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur la face* (111) *du nickel pour les faibles taux de recouvrement.* Note (*) de MM. **Jean Lapujoulade** et **Kenneth Stephen Neil**, présentée par M. Francis Perrin.

En utilisant la méthode de désorption thermique puisée pour la détermination des populations adsorbées on a pu obtenir l'isobare d'adsorption de l'hydrogène sur la face (111) du nickel aux faibles taux de recouvrement ($\theta < 10^{-2}$). On en déduit la valeur de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur cette face :

$$\Delta H = 21{,}8 \pm 1 \text{ kcal/mole.}$$

De nombreux auteurs ont déterminé l'enthalpie d'adsorption (ΔH) de l'hydrogène sur des films de nickel. Les résultats sont très dispersés et en particulier les valeurs extrapolées au taux de recouvrement $\theta = 0$ se situent entre 18 et 55 kcal/mole [1]. Très peu de mesures ont été effectuées sur le métal massif. L'un d'entre nous [2] a trouvé, en analysant des courbes de désorption thermique pulsée sur du nickel polycristallin, des valeurs comprises entre 25 et 28 kcal/mole pour $\theta \simeq 10^{-2}$. Toutefois, l'analyse des pics de désorption lorsque θ est très petit devient très incertaine, compte tenu du bruit important qui se superpose au signal mesuré. Par contre, la détermination de la population totale adsorbée qui ne fait intervenir que l'intégrale de ce pic reste suffisamment précise. Ceci nous a suggéré une autre approche pour la mesure de ΔH. On porte un échantillon à une température telle que $\theta = 0$ et on le laisse refroidir dans un flux constant d'hydrogène. Dans ces conditions, l'évolution dans le temps du taux de recouvrement θ de la surface suit l'équation différentielle

$$\frac{d\theta}{dt} - \frac{\sigma\varphi}{n^*} f(\theta) + \mathrm{K}\,\theta^2 = 0, \tag{1}$$

σ, coefficient de capture;

φ, flux de l'hydrogène incident;

n^*, nombre d'atomes adsorbès pour $\theta = 1$ [on prendra par convention $n^* = 1{,}95 . 10^{15}$ = nombre d'atomes de nickel dans la face (111)];

$f(\theta)$, fonction du taux de recouvrement qui tend rapidement vers l'unité si θ est petit;

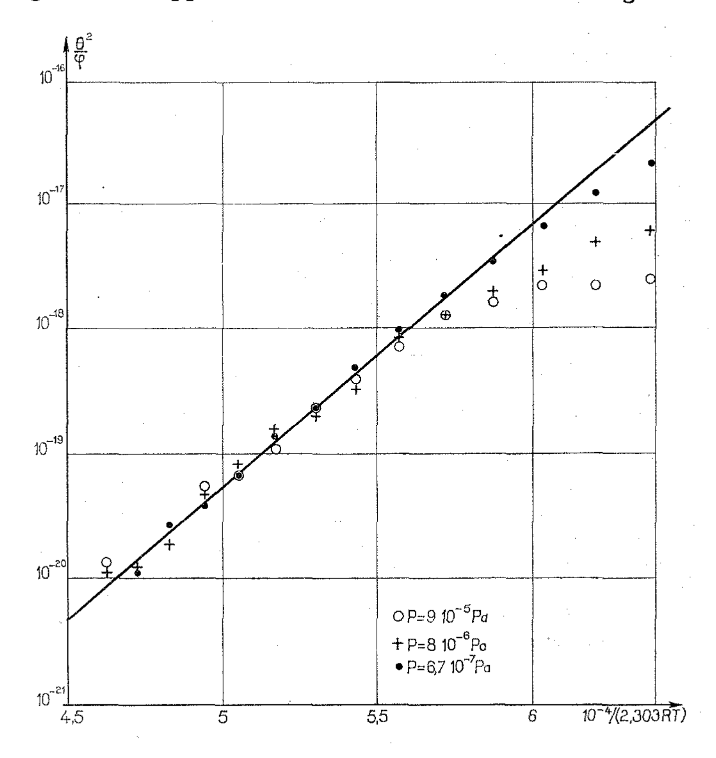
K, coefficient de vitesse de désorption.

Dans l'équation (1), l'hydrogène est supposé adsorbé sous forme atomique.

Le coefficient K s'écrit dans le formalisme de la théorie du complexe activé :

(2) $$K = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}.$$

Nous avons choisi l'état standard pour $\theta = 1$ et $T = 300°K$. Nous avons également supposé le coefficient de transmission égal à l'unité.



Il est généralement admis que le processus d'adsorption n'est pas activé, ce qui permet de confondre ΔH^* et ΔH.

On combinant (1) et (2) et en posant $f(\theta) = 1$ on obtient

(3) $$\ln\left(\frac{\theta^2}{\varphi}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} + \ln\frac{h}{kT}\frac{\sigma}{n^*} + \ln\left(1 - \frac{n^*}{\sigma\varphi}\frac{d\theta}{dt}\right).$$

On pourra négliger le dernier terme de cette équation si $d\theta/dt$ est suffisamment petit, ce qui implique un refroidissement assez lent.

Dans ces conditions, et sous réserve que ΔH, ΔS^*, σ soient indépendants de n et de T, In (θ^2/φ) sera une fonction linéaire de $1/RT$ de laquelle il sera aisé de tirer ΔH.

Cette expérience a été réalisée dans un dispositif assez semblable à celui décrit antérieurement ([2]). Toutefois, la pression résiduelle a été améliorée

(10^{-8} Pa, 95 % H^2 5 % CO). L'échantillon est un disque de nickel monocristallin coupé suivant la face (111). Il a été nettoyé par des cycles successifs d'oxydation sous atmosphère d'oxygène et réduction sous hydrogène suivant une technique qui sera décrite ailleurs. Une pression constante d'hydrogène était alors établies dans l'enceinte; ensuite l'échantillon était porté à 900°C puis refroidi naturellement jusqu'à T; à ce moment, θ était déterminé par désorption thermique pulsée. Ce cycle était recommencé pour plusieurs valeurs de T.

On a porté sur la figure les valeurs de $\log_{10}(\theta^2/\varphi)$, ainsi déterminées, en fonction de 1/RT pour trois valeurs du flux φ (correspondant respectivement à des pressions d'hydrogène de $6,7.10^{-7}$, 8.10^{-6} et 9.10^{-5} P).

On voit clairement que ces trois courbes tendent vers une droite unique lorsque T augmente. Dans les plus mauvaises conditions, le terme $(n^*/\sigma\varphi)(d\theta/dt)$ de l'équation (3) vaut 4.10^{-2}, il est donc raisonnable de le négliger devant l'unité. La pente de la droite ainsi déterminée fournit la valeur de l'enthalpie d'adsorption :

$$\Delta H = 21,8 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

L'ordonnée à l'origine de cette droite permet de calculer $\Delta S^*/R$ à condition de connaître le coefficient de capture σ. D'autres résultats obtenus dans notre laboratoire conduisent à prendre $\sigma \simeq 2.10^{-2}$.

Il en résulte que

$$\frac{\Delta S^*}{R} = 0,3 \pm 1.$$

Ces résultats s'accordent assez bien avec ceux trouvés précédemment sur le nickel polycristallin ([2]). Néanmoins, ils montrent plus nettement que l'enthalpie d'adsorption devient constante lorsque $\theta < 10^{-2}$. Lorsque 1/RT croît, les courbes de la figure s'éloignent d'autant plus tôt de la droite que le flux est plus grand. Cet écart ne peut pas provenir de l'influence du terme négligé dans (3) puisqu'il donnerait la tendance inverse. Nous pensons que cet écart traduit plutôt une diminution de ΔH lorsque la population croît, soit par variation continue de ΔH en fonction de n, soit par apparition d'une phase moins liée. Il n'est pas possible, par cette seule expérience, de trancher entre ces deux dernières hypothèses.

(*) Séance du 28 juin 1971.

([1]) D. D. Eley et P. R. Norton, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 314, 1970, p. 319-328.
([2]) J. Lapujoulade, Supplemento *Nuovo Cimento*, série I, 5, n° 2, 1967, p. 433-450.

Service de Physique atomique,
Section d'Études des Interactions Gaz-Solides,
Centre d'Études Nucléaires
de Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure cristalline et moléculaire de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole.* Note (*) de MM. **Jacques Lapasset** et **Alain Escande**, transmise par M. Pierre Chatelain.

L'acétyl-1 bromo-4 pyrazole cristallise dans le groupe spatial $P\,2_{1/c}$. Bien que ce produit se décompose rapidement à l'air libre, nous avons pu déterminer sa structure que nous avons affinée jusqu'à un facteur de reliabilité de 0,066.

L'acétyl-1 bromo-4 pyrazole a été synthétisé dans le laboratoire de M. Jacquier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier [1] sous la direction de M. Elguero.

L'acétyl-1 bromo-4 pyrazole cristallise dans le système monoclinique. Une étude sur chambre de Weissenberg a permis de connaître les para-

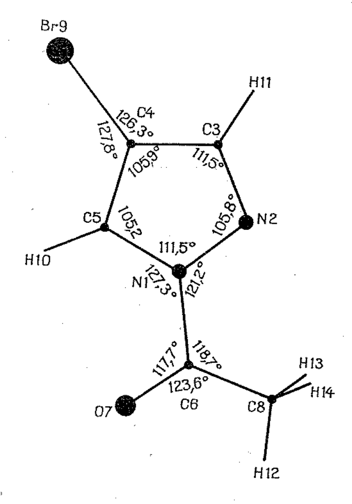


Fig. 1. — Angles de valence de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole. Les angles sont exprimés en degrés décimaux

mètres de la maille, soit $a = 7{,}7$ Å, $b = 17{,}6$ Å, $c = 7{,}2$ Å, $\beta = 132°$, ainsi que le groupe spatial, $P\,2_{1/c}$ d'après les extinctions systématiques.

La densité du produit est égale à 1,85, ce qui entraîne la présence de quatre molécules par maille.

La mesure des intensités diffractées a été effectuée sur un diffractomètre « Enraf-Nonius » (rayonnement Cu K_α). Le cristal avait été enfermé dans un tube en verre de Lindemann pour éviter sa décomposition. Nous avons mesuré au total 863 réflexions non nulles. Après avoir effectué les corrections de Lorentz-Polarisation et d'absorption, nous avons calculé

TABLEAU

	N 1	N 2	C 3	C 4	C 5	C 6	O 7	C 8	Br 9
x.....	0,208	—0,032	0,001	0,255	0,390	0,250	0,462	0,018	0,390
y.....	0,232	0,261	0,336	0,355	0,288	0,153	0,131	0,103	0,454
z.....	0,545	0,394	0,420	0,583	0,660	0,568	0,710	0,414	0,674

les valeurs de la fonction de Patterson, ce qui nous a permis de connaître la position de l'atome de brome. Une synthèse de Fourier a révélé la position des autres atomes. L'hypothèse ainsi obtenue a d'abord été affinée

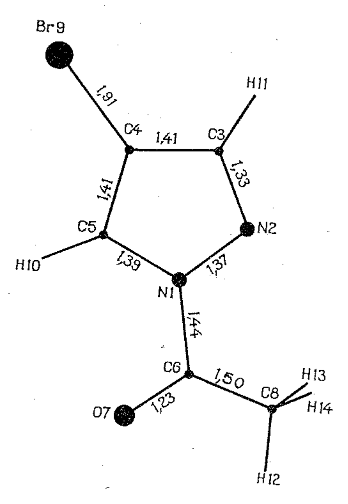


Fig. 2. — Distances interatomiques de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole; les distances sont exprimées en angströms.

en prenant une agitation thermique isotrope jusqu'à R = 0,11. L'affinement a été poursuivi en prenant une agitation thermique anisotrope; le facteur de reliabilité obtenu est de 0,066. Les coordonnées numériques des atomes sont données dans le tableau. La figure 1 donne la valeur des angles de valence et la figure 2 les distances de liaison.

Nous pensons pouvoir encore améliorer les résultats en effectuant quelques cycles d'affinement supplémentaires qui tiendront compte de la diffusion anormale non négligeable de l'atome de brome pour la longueur d'onde utilisée.

Il est intéressant de faire les remarques suivantes à propos de la structure ainsi déterminée :

— En accord avec les prévisions de la RMN [1] la molécule adopte une configuration E (oxygène et azote N 2 de part et d'autre du plan passant par la liaison N 1—C 6 et perpendiculaire au plan de la molécule).

— Il n'y a pas de torsion du groupement carbonyle et la liaison N 1—C 6 est nettement plus longue que dans les amides (1,33 Å en moyenne); cependant la longueur de la liaison C 6—O 7 coïncide avec celle des amides. Ces résultats sont à rapprocher de ceux déduits de l'étude infrarouge des azolides [(2), (3)].

— La présence d'un groupement attracteur fixé sur l'atome d'azote N 1 conduit à une géométrie proche de celle des nitroaryl-1 pyrazoles [(4), (5), (6)] et différente de celle des pyrazoles NH [(7), (8)].

M. Elguero nous a proposé cette étude et nous a communiqué ses suggestions lorsqu'il a eu connaissance des conclusions de notre travail.

(*) Séance du 12 juillet 1971.
(1) L. Pappalardo, *Thèse*, Montpellier, 1971.
(2) H. W. Thompson et R. J. L. Popplewell, *Z. Electrochem.*, 64, 1960, p. 746.
(3) J. M. Gross et D. G. Rush, *Chem. Ind.*, 1968, p. 1766.
(4) J. L. Galigne et J. Falgueirettes, *Acta Cryst.*, 25 B, 1969, p. 1637.
(5) J. L. Galigne et J. Falgueirettes, *Acta Cryst.*, 26 B, 1970 p. 380.
(6) J. Lapasset et J. Falgueirettes, *Acta Cryst.*, 1971 (sous presse).
(7) J. Berthou, J. Elguero et C. Rerat, *Acta Cryst.*, 26 B, 1970, p. 1880.
(8) H. Reimlinger, G. S. D. King et M. A. Peiren, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 2821.

Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
Place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

ÉLECTROCHIMIE. — *Recherche de la capacité différentielle d'une électrode de mercure à partir des données électrocapillaires.* Note (*) de Mme **Chantal Cachet**, MM. **Hubert Cachet** et **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. Gaston Charlot.

Pour déterminer la capacité différentielle d'une électrode à partir de courbes électrocapillaires, les auteurs proposent une technique de calcul, exempte de tout caractère arbitraire et reposant sur des considérations statistiques. L'exemple d'application présenté concerne une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,5 M.

La capacité différentielle C_0 d'une électrode polarisée, généralement obtenue à l'aide de mesures effectuées en courant alternatif, peut aussi être déterminée par l'étude des variations de la tension superficielle σ en fonction du potentiel de polarisation E. On peut l'obtenir en effet à partir de la dérivée seconde de la courbe σ (E), si l'on admet la relation de Lippmann (1) reliant σ, E et la charge de l'électrode. La technique généralement utilisée pour rechercher C_0 consiste à représenter des portions de la courbe σ (E), ou la courbe toute entière, par une fonction empirique dont on calcule ensuite la dérivée seconde. On choisit fréquemment comme fonction un polynôme en E. Bien que les résultats concernant la capacité dépendent du degré choisi pour le polynôme, l'importance de ce problème n'apparaît pas dans les différents travaux effectués jusqu'à présent [(2), (3), (4)] où le degré du polynôme est toujours fixé *a priori* et de façon arbitraire.

Dans cette Note, nous proposons une méthode qui, s'appuyant sur des considérations statistiques, permet de rechercher un polynôme de degré convenable pour représenter les données expérimentales. Celle-ci repose sur la possibilité de relever plusieurs valeurs de tension superficielle σ à chaque potentiel. Par exemple, cette procédure est utilisable avec la méthode de mesure de σ à partir du relevé de la période de chute t d'une électrode à goutte de mercure, en opérant point par point (5) et non par enregistrement continu [(6), (7)]. L'appareillage que nous utilisions précédemment (6) a été modifié afin de permettre une mesure de t à 10^{-5} s près. Pour cela, un courant auxiliaire à 250 kHz est appliqué à l'électrode. La tension résultante passe par un maximum aigu, sans toutefois dépasser 40 μV efficaces, au moment où la goutte tombe. Cette impulsion, amplifiée sélectivement, commande un chronomètre numérique associé à une imprimante. La méthode de détermination absolue de σ que nous avons proposée (8) permet d'effectuer un étalonnage dans tout le domaine de σ étudié et non plus en un seul point, comme cela était fait jusqu'ici dans la littérature.

Pour effectuer le lissage de l'ensemble des valeurs expérimentales (σ, E) ainsi obtenues par un polynôme de degré k, nous avons utilisé un ordinateur « IBM » 360-75/50 en prenant un certain nombre de précautions. Ainsi, nous avons choisi la méthode des polynômes orthogonaux de Tchebychev [9] pour trouver les coefficients des polynômes, ce qui évite toute inversion de matrice. Le passage d'un polynôme de degré k au degré $k + 1$ se fait non pas sur l'ensemble des valeurs de σ mais sur les résidus après lissage des courbes électrocapillaires. En ramenant les coordonnées au barycentre des points expérimentaux et en travaillant avec toute la précision possible sur l'ordinateur utilisé, nous avons pu effectuer des lissages corrects jusqu'au degré 20.

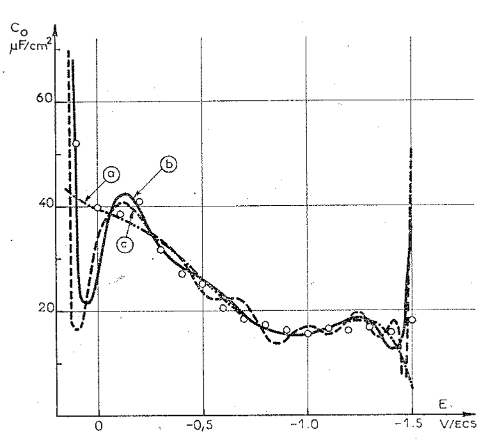
Deux informations indépendantes nous permettent d'effectuer un choix parmi les différents degrés de polynômes. L'une est donnée après lissage, à partir des écarts entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. L'autre peut être estimée *a priori* avant tout traitement à partir de la reproductibilité des mesures de σ à chaque potentiel. En termes statistiques, cela signifie que, pour toute courbe σ (E), on a deux estimations indépendantes de la variance, dont le rapport suit la loi du F de Fisher [9].

TABLEAU

k	v_k (dyne/cm)^2	$\frac{v_k}{v_a}$	k	v_k (dyne/cm)^2	$\frac{v_k}{v_a}$
2.......	12,3744	1020	12.......	0,0177	1,457
3.......	0,7509	61,86	13.......	0,0166	1,364
4.......	0,1064	8,76	14.......	0,0149	1,227
5.......	0,0577	4,75	15.......	0,0147	1,210
6.......	0,0420	3,46	16.......	0,0148	1,218
7.......	0,0377	3,10	17.......	0,0147	1,207
8.......	0,0367	3,02	18.......	0,0146	1,201
9.......	0,0316	2,60	19.......	0,0146	1,201
10.......	0,0222	1,83	20.......	0,0146	1,200
11.......	0,0187	1,54			

A titre d'exemple, nous avons porté dans le tableau les résultats relatifs à différents lissages d'une courbe électrocapillaire obtenue en solution Na_2SO_4 0,5 M. Dans l'intervalle de potentiel $-1,50$ à $+0,18$ V/ECS, 55 valeurs de potentiel ont été échantillonnées. Pour les 144 valeurs de σ relevées, l'estimation de la variance à partir de la dispersion des points expérimentaux, est $v_a = 0,0121$ (dynes/cm)^2; l'estimation v_k obtenue après lissage de la courbe par un polynôme de degré k, ainsi que le rapport v_k/v_a, sont donnés dans le tableau. Ce rapport est à comparer à la valeur F tirée d'une table de Fisher [9] pour laquelle $v_k/v_a > F$ implique une différence significative des deux estimations. Au seuil de confiance de 5 %, dans l'exemple présenté ici, v_k est significativement supérieur à v_a pour tout

les degrés de polynômes inférieurs à 12. Il est donc nécessaire d'effectuer le lissage de la courbe jusqu'à ce degré, avant de calculer des valeurs de dérivée seconde. Sur la figure, nous avons tracé les courbes C_0 (E) correspondant à des lissages de degrés différents (7, 12 et 20). Par rapport au degré optimal, qui est 12, un polynôme de degré trop faible ne représente qu'imparfaitement la courbe électrocapillaire; le lissage donne lieu à des zones d'écarts systématiques. Par contre, un degré trop élevé fait apparaître sur la courbe de capacité des oscillations parasites. Il est intéressant de remarquer que, pour le degré 12, la courbe C_0 (E) obtenue est en bon accord



Variations de la capacité différentielle C_0 avec le potentiel E correspondant à des lissages de la courbe électrocapillaire par un polynôme de degré : (*a*) : 7; (*b*) : 12; (*c*) : 20.

Valeurs déterminées par mesures d'impédance : (O).

avec les valeurs de capacité déterminées en courant alternatif [5]. Aux extrémités du domaine de potentiel étudié, l'allure des courbes C_0 (E) dépend fortement du polynôme choisi. Ceci est lié au fait que l'on s'intéresse à la dérivée seconde de la courbe lissée. Pour ces régions extrêmes, il faut exclure toute possibilité d'information sur la capacité. On peut noter que le critère proposé ici peut s'appliquer tout aussi bien à des intervalles réduits de potentiel. C'est ainsi qu'on peut ajuster des portions de courbe à des arcs de paraboles [6]. Dans l'exemple cité ici, on obtient des valeurs convenables de C_0 en choisissant des intervalles de potentiel de l'ordre de 0,20 V.

La méthode de calcul proposée exige des mesures nombreuses et de bonne qualité. En contre-partie, elle permet de déceler des écarts systématiques dus à des chargements minimes, mais brusques, des conditions expérimentales au cours de la manipulation. La courbe électrocapillaire présente alors des cassures invisibles sur un graphique, mais qu'aucun polynôme

de degré inférieur à 20 ne peut représenter. De telles circonstances, que nous avons souvent rencontrées, mais qui ne sont pas reproductibles, restent généralement ignorées en l'absence de traitement statistique des données.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) D. C. GRAHAME, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 441.

(2) J. O'M. BOCKRIS, K. MÜLLER, H. WROBLOWA et Z. KOVAC, *J. Electroanal. Chem.*, 10, 1965, p. 416.

(3) R. G. BARRADAS, F. M. KIMMERLE et E. M. L. VALERIOTE, *J. Polarog. Soc.*, 13, 1967, p. 30.

(4) D. E. BROADHEAD, R. S. HANSEN et G. W. POTTER, *J. Colloid. Interface Sci.*, 31, 1969, p. 61.

(5) C. CACHET, *Thèse*, Paris, 1971 (n° C. N. R. S. A. O. 5795).

(6) C. CACHET, I. EPELBOIN, S. GRIMNES et J. C. LESTRADE, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 306.

(7) E. VERDIER, R. GRAND et P. VANEL, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 376.

(8) J. P. BADIALI, C. CACHET, H. CACHET et J. C. LESTRADE, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 743.

(9) M. G. KENDALL et A. STUART, *The Advanced Theory of Statistics*, vol. 2, Griffin, Londres, 1967.

Groupe de Recherche du C. N. R. S.,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à l'Université de
de Paris VI,
11, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur l'hydratation et la déshydratation des carbonatolanthanidates alcalins.* Note (*) de Mlle **Anne de Polignac**, Mme **Jacqueline Delaunay**, Mlle **Francine Fromage** et M. **Jacques Despujols**, présentée par M. André Guinier.

Les dicarbonatolanthanidates de potassium ou de sodium, plus ou moins hydratés, ont été classés en familles suivant leurs diagrammes de poudre; des paramètres permettant d'indexer certains de ces diagrammes ont été proposés. D'autre part, des phénomènes de déshydratations et d'hydratations ont été observés et correspondent à des changements de phase.
La déshydratation spontanée de tétracarbonatolanthanidates a été également reliée à un changement de structure.

1. Classification des dicarbonatolanthanidates de potassium et de sodium. — Ces composés ont pour formule

$$A[Ln(CO_3)_2], n H_2O,$$

Ln représente l'élément lanthanidique ou l'yttrium; A représente l'élément alcalin (potassium ou sodium); n est le nombre de molécules d'eau, obtenu grâce à des courbes thermogravimétriques.

Tableau I

	$K[Ln(CO_3)_2], n H_2O$					$Na[Ln(CO_3)_2], n H_2O$				
Ln n	6	5	4	3	2	6	5	4	3	2,5
La	–	–	–	A	A	G	F	–	–	E
Pr	C	–	–	B	–	G	F	–	–	E
Nd	C	–	–	B	–	G	F	–	–	E
Sm	C	–	–	B	–	H	–	–	E	–
Eu	C	–	–	B	–	H	–	–	E	–
Gd	–	–	D	B	–	H	–	–	E	–
Tb	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Dy	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Y	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Ho	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Er	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Tm	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Yb	–	–	D	–	–	H	–	–	–	–
Lu	–	–	D	–	–	–	–	D	–	–

Ils ont été préparés sous forme de poudre microcristalline.

Nous avons pris leurs diagrammes de rayons X et nous les avons classés d'après l'aspect de ces diagrammes.

Dans le tableau I, les composés qui présentent des diagrammes de poudre semblables sont repérés par une même lettre, les distances réticulaires pouvant être légèrement différentes d'un composé à l'autre.

Pour la forme anhydre de tous ces composés, aucun pic de diffraction n'est observé.

Ces corps peuvent se déshydrater (à l'étude à 40°C) ou se réhydrater, en atmosphère humide et à température ambiante.

Le tableau II indique les réactions d'hydratation ou de déshydratation que nous avons observées.

TABLEAU II

Alcalin	Lanthanide	n	Type de diagramme	Réactions observées : à l'étuve à 40°C	Réactions observées : en atmosphère humide
K..........	La	3	A	↓	↑
		2	A		
K..........	Pr	6	C	↓	↑
		3	B		
K..........	Sm	6	C	↓ (**)	↑
		3	B		
K..........	Gd	4	D	↓	↑
		3	B		
Na.........	La	6	G	↓ ↓	↑ ↑
		5	F		
		2,5	E		
Na.........	Sm	6	H	↓	↑
		3	E		
Na.........	Ho	6	H	↓	↑
		2,5	(*)		

(*) Ne donne pas de raies visibles sur le diagramme de poudre.
(**) Observée à température ambiante.

2. PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE CES COMPOSÉS. — Tous ces corps sont monocliniques. Nous avons essayé d'interpréter leurs diagrammes Voici les résultats pour les plus caractéristiques d'entre eux :

Type A : Dicarbonatolanthanate de potassium. — Il nous a été possible de calculer les paramètres d'une maille monoclinique permettant l'indexation du diagramme de poudre du composé dihydraté ([2]) :

$$a = 13,11 \text{ Å}, \quad b = 8,53 \text{ Å}, \quad c = 7,47 \text{ Å}, \quad \beta = 60^\circ.$$

Le diagramme semblable du composé trihydraté a pu être indexé comme le précédent avec les paramètres :

$$a = 14,73 \text{ Å}, \quad b = 10,62 \text{ Å}, \quad c = 7,93 \text{ Å}, \quad \beta = 55^\circ 3.$$

Ainsi l'hydratation du composé dihydraté ne se fait pas par l'apparition d'une nouvelle structure, mais par une évolution du réseau initial.

Types C et B : Dicarbonatopraséodymate de potassium, K[Pr $(CO_3)_2$], $n\,H_2O$, où $n = 6$ ou 3. — Les paramètres du composé trihydraté seraient :

$$a = 13,45\ \text{Å}, \quad b = 6,33\ \text{Å}, \quad c = 9,65\ \text{Å}, \quad \beta = 96°3.$$

L'étude du diagramme du composé hexahydraté nous a conduits à une hypothèse suivant laquelle l'introduction de ces trois molécules d'eau n'auraient d'influence notable que sur le paramètre c. Ses paramètres seraient alors :

$$a = 13,44\ \text{Å}, \quad b = 6,35\ \text{Å}, \quad c = 13,4\ \text{Å}, \quad \beta = 95°2.$$

Types B et D : Dicarbonatogadolinate de potassium, K[Gd $(CO_3)_2$], nH_2O, où $n = 3$ ou 4. — Lorsqu'il est trihydraté ses paramètres sont ([3]) :

$$a = 13,27\ \text{Å}, \quad b = 6,26\ \text{Å}, \quad c = 9,59\ \text{Å}, \quad \beta = 95°2.$$

Sous sa forme tétrahydratée nous avons pu trouver une maille indexant son diagramme :

$$a = 12,21\ \text{Å}, \quad b = 5,77\ \text{Å}, \quad c = 12,26\ \text{Å}, \quad \beta = 90°4.$$

Types G, F et E : dicarbonatolanthanate de sodium, Na[La $(CO_3)_2$], $n\,H_2O$, où $n = 6$ ou 5 ou 2,5. — Les diagrammes de poudre obtenus pour ces trois degrés d'hydratation sont différents. On peut noter d'ailleurs la différence d'allure des courbes de décomposition thermique, relatives à la forme hexahydratée ou pentahydratée.

Dicarbonatosamarate de sodium, Na[Sm $(CO_3)_2$], $n\,H_2O$, $n = 3$ ou 6. — Le composé trihydraté présente le même diagramme de poudre que le dicarbonatolanthanate de sodium cristallisé avec 2,5 molécules d'eau. Ils auraient donc des mailles cristallines semblables. Mais ces deux corps présentent des diagrammes X différents lorsqu'ils sont tous deux hexahydratés. L'évolution de la structure se fairait donc de manière différente.

3. Étude de tétracarbonatolanthanidates. — Nous avons pu préparer des monocristaux, de composition :

$Na_5[Yb\,(CO_3)_4]$, 18 H_2O et $Na_5[Lu\,(CO_3)_4]$, 18 H_2O ([3]).

A la température ambiante, ils perdent très vite leur eau de cristallisation et se transforment, au bout de 12 h environ, en hydrate inférieur (trihydraté pour l'ytterbium et dihydraté pour le lutétium).

Les diagrammes de poudre obtenus avec les monocristaux écrasés d'une part, et la poudre de dihydrate ou de trihydrate d'autre part, n'ont pas

Tableau III

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (degrés)
$Na_5[Lu\,(CO_3)_4]$, 18 H_2O	16,0	9,67	18,80	87,4
$Na_5[Lu\,(CO_3)_4]$, 2 H_2O	7,93	11,43	15,23	79,3

la même apparence. Le tableau III donne les paramètres cristallins permettant d'indexer ces diagrammes; les mailles sont monocliniques à faces centrées; il y aurait 4 molécules par maille.

On voit que le départ facile de 16 molécules d'eau par maille bouleverse totalement la structure du premier de ces composés.

(*) Séance du 19 juillet 1971.

(1) F. Fromage, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Reims, 1968.
(2) A. de Polignac, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1971.
(3) J. Delaunay, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1971.
(4) J. D. Bernal, *Colloque C. N. R. S.*, no 53.
(5) M. H. Simonot-Grange, A. Cantot et A. Thierr-Sorel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, no 12, 1970, p. 4286.

Laboratoire d'Électronique
et de rayons X,
Faculté des Sciences,
B. P. no 347,
51-*Reims, Marne*
et
Laboratoire de Chimie minérale II,
Faculté des Sciences,
B. P. no 347,
51-*Reims, Marne.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'existence de complexes uranyl-periodiques. Application analytique.* Note (*) de Mme **Marie-France Hutin**, présentée par M. Gaston Charlot.

Il existe au moins trois combinaisons complexes solubles dans l'eau, entre le cation uranyle et les anions periodiques.

Si on précipite une solution aqueuse de sel d'uranyle, aussi peu acide que possible, par une solution de periodate bipotassique, en quantité suffisante (au moins 4 moles de periodate pour une mole d'uranyle) et qu'on ajoute ensuite un excès de solution de potasse (concentration finale de l'ordre de 100 g/l), le précipité se redissout, en une solution jaune d'un complexe dont nous n'avons pu déterminer la formule : la solution par concentration laisse déposer du periodate pentapotassique, puis des mélanges variés d'uranate et de periodate.

La solution obtenue est donc métastable. Elle conserve pendant plusieurs jours ses propriétés initiales; en particulier sa densité optique est proportionnelle à sa concentration en uranyle, même en présence de proportions considérables d'anions étrangers. Cette propriété est à la base d'un dosage spectrophotométrique de l'uranium malheureusement peu sensible ($\varepsilon_{mol}=53$ à 4 500 Å).

En milieu acide, pH < 3, l'addition de periodate monosodique à une solution de nitrate d'uranyle accroît l'absorption lumineuse de cette dernière. Il y a donc combinaison entre les deux espèces.

La réaction a été étudiée par voie chimique et par spectrophotométrie d'absorption. Quand les ions uranyle sont en excès et si le pH n'est pas trop bas ($pH \geqq 2$), il se forme un acide faible diuranyl-periodique suivant :

$$\text{(I)} \qquad 2\,UO_2^{++} + IO_4^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons H\,(UO_2)_2\,IO_6 + 3\,H^+.$$

Quand les ions IO_4^- sont en excès, quel que soit le pH, il se forme un anion monouranyl-periodique suivant :

$$\text{(II)} \qquad UO_2^{2+} + IO_4^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons (UO_2\,IO_6)^{3-} + 4\,H^+.$$

Par suite du domaine d'existence trop restreint du premier complexe en solution, seul l'équilibre (II) a été étudié. La méthode des variations continues montre qu'il existe seul à $pH \leqq 1{,}4$. La constante de stabilité apparente

$$k_a = \frac{T_c}{(UO_2^{++})\,T_{IO_4^-}},$$

valable à (H^+) constante a été déterminée pour une force ionique de $\mu = 0{,}5$.

T_c : concentration globale du complexe C^{3-} et des acides correspondants $CH_n^{(3-n)-}$, soit

$$T_c = (C^{3-})\,\beta_{H^+}, \qquad \text{avec} \quad \beta_{H^+} = 1 + \sum_{1}^{3} k_n\,(H^+)^n;$$

$T_{IO_4^-}$: concentration globale de $IO_4^- + IO_4H$, soit

$$T_{IO_4^-} = (IO_4^-)\,\alpha_{H^+}, \qquad \text{avec} \quad \alpha_{H^+} = 1 + 10^{1,6}\,(H^+).$$

Par exemple :

$Log_{10}(H^+)$	—1,06	—1,46	à 18°C
k_a	17	48	

A ces pH le terme prépondérant de β_{H^+} est $k_3\,(H^+)^3$, le complexe est donc en majorité sous forme acide non ionisée, il est acide faible.

L'équilibre entre les deux complexes est donc fortement déplacé en faveur du monouranylperiodate quand pH baisse. Le coefficient d'absorption moléculaire par mole d'uranyle complexée est $\varepsilon = 22$ à 4 250 Å.

Les deux complexes ont été isolés par cristallisation : $H\,IO_6\,(UO_2)_2$, $8\,H_2\,O$ espèce encore jamais décrite, et les sels du second :

$$Na\,(H_2UO_2IO_6),\ 7\,H_2O,$$
$$Ba\,(H_2UO_2IO_6)_2 \quad \text{(hydratation variable)}.$$

Ces derniers ont la même composition que les periodates d'uranyle précipités à pH plus élevés décrits dans la littérature :

$$(KIO_4)_2\,(UO_2)_2\,O_2,\ 5\,H_2O \quad (^1).$$

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) Burriel et Goyannes, *Chem. Acta*, 1954, 8697 F.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université I,
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* Ag I-InI. Note (*) de M[me] **Claude Olives-Domange**, MM. **Jacques Rivet** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Construction du diagramme de phases par ATD et diffractométrie de rayons X. Mise en évidence de deux composés intermédiaires nouveaux, $AgInI_2$ quadratique, isotype de $AgTlI_2$, présentant une décomposition péritectique à 209°C, et $AgIn_2I_3$ rhomboédrique, isotype de $AgTl_2I_3$, subissant une décomposition péritectique à 252°C. L'eutectique est à 192°C pour une composition proche de 70 % en AgI.

Les systèmes formés entre l'iodure d'argent et les iodures de métaux monovalents ont fait l'objet au cours de ces dernières années de recherches approfondies qui ont abouti à la découverte d'électrolytes solides à très faible résistivité ([1]). Cependant, si le système AgI-TlI paraît bien connu ([2]) nous n'avons trouvé aucune information sur le système AgI-InL Nous en avons entrepris l'étude.

Une vingtaine de mélanges en proportions variées de AgI et InI ont été préparés en ampoule scellée sous vide par union directe des éléments pesés en quantités stœchiométriques. Au cours du scellement il est nécessaire de maintenir le culot de l'ampoule contenant le mélange des trois éléments dans un bain d'air liquide afin d'empêcher la sublimation de l'iode. La combinaison se fait rapidement vers 400-450°C et paraît totale en 2 jours. Les produits préparés se rassemblent sous forme de masses fondues d'aspect homogène. Leur manipulation peut se faire à l'air sans précautions spéciales, à condition toutefois de ne pas prolonger trop longtemps leur contact avec l'humidité atmosphérique car ils s'altèrent progressivement.

Les produits ainsi obtenus ont été soumis à un examen cristallographique et à l'analyse thermique différentielle.

Étude cristallographique. — Deux phases intermédiaires apparaissent dans ce système. Leurs diagrammes de Debye-Scherrer sont exempts de raies des constituants au niveau des compositions $AgInI_2$ et $AgIn_2I_3$.

Les diffractogrammes de ces composés sont décrits dans le tableau. Celui de $AgInI_2$ s'interprète dans un réseau quadratique de paramètres :

$$a = 8,403\ \text{Å}, \qquad c = 7,575\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0,902.$$

En plaçant 4 masses formulaires par maille, la masse spécifique calculée est de 5,92 $g.cm^{-3}$. Ce composé est isotype de $AgTlI_2$, dont la structure cristalline vient d'être décrite par Messien ([3]) dans le groupe spatial I $4mcm$.

Le diffractogramme de $AgIn_2I_3$ s'interprète dans un réseau rhomboédrique. Ses paramètres valent, en notation hexagonale,

$$a_h = 10,47\ \text{Å}, \qquad c_h = 19,87\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1,897$$

et en notation rhomboédrique

$$a_r = 8,97\ \text{Å}, \qquad \alpha = 71°24'.$$

TABLEAU

Diffractogrammes de $AgInI_2$ *quadratique, et* $AgIn_2I_3$ *rhomboédrique.*
(Indices exprimés en notation hexagonale).

$AgInI_2$

d_{obs} (Å)	Indices	Intensité
4,20	2 0 0	8
3,78	0 0 2	6
3,38	2 1 1	78
2,976	2 2 0	37
2,820	2 0 2	100
2,663	3 1 0	10
2,341	2 2 2	7
2,178	3 1 2	13
2,098	{ 2 1 3 4 0 0 }	29
1,981	3 3 0	14
1,971	4 1 1	33
1,893	0 0 4	16
1,879	4 2 0	14
1,836	4 0 2	14
1,755	3 3 2	16
1,682	4 2 2	18
1,596	2 2 4	14

$AgIn_2I_3$

d_{obs} (Å)	Indices	Intensité
5,25	1 1 0	5
3,62	1 0 5	7
3,35	2 0 4	21
3,31	0 0 6	18
3,25	2 1 2	48
3,031	3 0 0	44
2,986	2 0 5	6
2,812	2 1 4	100
2,712	1 0 7	4
2,618 2,602	2 2 0 2 1 5	} 7
2,501	3 1 1	2
2,436	2 2 3	7
2,252 2,242	4 0 1 3 1 4	} 4
2,188	{ 2 0 8 2 1 7 }	10
2,125	3 1 5	3

La masse spécifique calculée est de 5,70 g.cm^{-3} en plaçant trois masses formulaires dans la maille rhomboédrique. Ce composé est isotype de $AgTl_2I_3$ de groupe spatial R $\bar{3}m$, mais de structure inconnue (3).

Les couleurs de $AgIn_2I_3$ et de $AgInI_2$ sont respectivement marron et marron foncé.

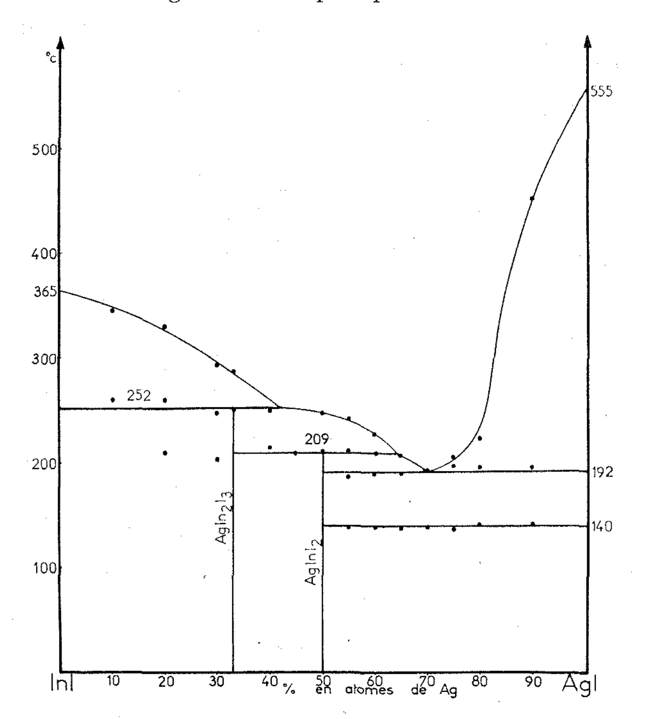
ÉTUDE DU DIAGRAMME DE PHASE. — La figure reproduit les accidents thermiques enregistrés sur les courbes d'analyse différentielle (vitesse de montée : 5°C.mn^{-1}), les échantillons étant contenus dans de petites ampoules scellées de silice. Les températures des invariants sont celles observées au cours de la montée en température, car des retards souvent importants ont lieu au cours du refroidissement. Les accidents caractéristiques des liquidus ne sont généralement observés qu'au cours du refroidissement. Les températures indiquées sont celles du début de chaque accident.

Les composés subissent des décompositions péritectiques : $AgInI_2$ à 209°C, $AgIn_2I_3$ à 252°C. Un eutectique est observé à 192°C, pour une composition voisine de 70 % en atomes d'argent.

La transformation allotropique de AgI se manifeste à la température de 145°C jusqu'au voisinage immédiat du composé $AgInI_2$.

Ce diagramme présente une très grande parenté avec celui du système AgI-TlI (2); les composés possèdent les mêmes formules générales et les

mêmes structures cristallines et ont des comportements thermiques analogues. La différence essentielle porte sur les composés de formule générale AgM_2I_3 : $AgIn_2I_3$ subit une décomposition péritectique, tandis que $AgTl_2I_3$ présente une fusion congruente marquée par un maximum très aplati du



liquidus. Les températures des invariants sont toutes légèrement plus basses dans le cas de l'indium que dans celui du thallium, en relation avec une température de fusion de InI (365°C) inférieure à celle de TlI (435°C).

L'étude des propriétés électriques des composés $AgInI_2$ et $AgIn_2I_3$ est actuellement entreprise dans notre laboratoire.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

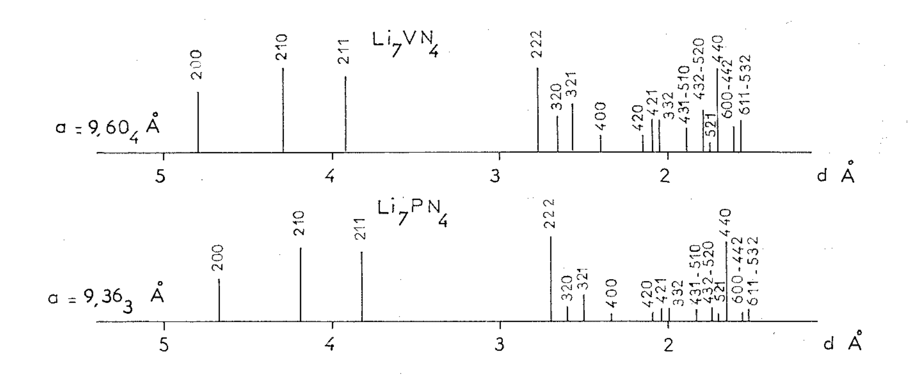
(1) J. N. Bradley et P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 2069 et 63, 1967, p. 424 et 2516.
(2) L. G. Berg et I. N. Lepeshkov, *Izv. Sektora Fiz. Khim. Analiza*, Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk S. S. S. R., 15, 1947, p. 148.
(3) P. Messien, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 38, 1969, p. 490.

Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Universités Paris V et Paris XI,
Équipe associée au C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un nitrure ternaire de lithium et de phosphore* Li_7PN_4. Note (*) de MM. **Jean-François Brice, Jean-Pierre Motte, Abdallah El Maslout** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau nitrure ternaire, de formule Li_7PN_4, à caractère fortement ionique, a été préparé aux températures de 600-620°C par action du nitrure de lithium Li_3N sur le phosphore rouge ou sur Li_3P, les réactions ayant lieu sous atmosphère d'azote pur. Au point de vue structural, Li_7PN_4 cristallise en une surstructure du réseau antifluorine. Il est isotype de Li_7MN_4 (M = V, Mn). Le groupe d'espace est T_d^4 avec $a = 9{,}36_3$ Å.

Les seuls nitrures ternaires de formules Li_7MN_4, signalés et étudiés par Juza et coll., associaient le lithium, soit à un métal de la colonne V B (V, Nb, Ta), soit au manganèse [(1), (2)]. Pour notre part, nous avons envisagé un prolongement à cette étude, en essayant d'associer le lithium



à un non-métal de la colonne V A et mis en évidence le nitrure ternaire Li_7PN_4. Ce composé, où le phosphore présente son degré d'oxydation maximal + 5, n'est pas le seul associant de tels éléments puisque Eckerlin et coll. signalent l'existence d'un autre nitrure de formule $LiPN_2$ (3) obtenu à 900°C par action de l'ammoniac gazeux sur le phosphure de lithium LiP.

Li_7PN_4 se synthétise par deux méthodes, les réactions dans les deux cas ayant lieu sous atmosphère d'azote chimique pur, afin de permettre la prise d'azote nécessaire à la formation du composé ternaire.

— La réaction entre Li_3N et le phosphure de lithium Li_3P, celui-ci préparé par action du phosphore rouge sur le lithium métallique (4), est

suivie par analyse radiocristallographique. Le seuil de réaction se situe vers 570°C. A 620°C la réaction est rapide et totale en une douzaine d'heures. Pour un mélange de composition $x = Li/P = 7$, la phase Li_7PN_4 est seule constatée.

— L'action du nitrure Li_3N sur le phosphore rouge conduit aussi au même composé, et ceci à des températures du même ordre que précédemment (600-620°C). Pour des rapports initiaux $x = Li/P \leq 7$ on retrouve uniquement la phase Li_7PN_4, l'excès de phosphore rouge se sublimant et

TABLEAU

N°	d_{mes} (Å)	$h\ k\ l$	d_{calc} (Å)	I_{obs}
1	4,672	2 0 0	4,681	52
2	4,185	2 1 0	4,187	86
3	3,821	2 1 1	3,822	83
4	2,700	2 2 2	2,702	100
5	2,593	3 2 0	2,597	10
6	2,500	3 2 1	2,502	15
7	2,336	4 0 0	2,340	4,5
8	2,092	4 2 0	2,094	4,5
9	2,040	4 2 1	2,043	9
10	1,995	3 3 2	1,996	9
11	1,909	4 2 2	1,911	3
12	1,836	{ 4 3 1 ; 5 1 0 }	1,836	13,5
13	1,739	{ 5 2 0 ; 4 3 2 }	1,739	15,5
14	1,704	5 2 1	1,709	4,5
15	1,655	4 4 0	1,655	93
16	1,560	{ 4 4 2 ; 6 0 0 }	1,560	8
17	1,519	{ 5 3 2 ; 6 1 1 }	1,519	9

se déposant sur les parties froides du réacteur. Notons cependant que partir d'un gros excès de phosphore (Li/P de l'ordre de 3) entraîne l'apparition de Li_3P à côté de Li_7PN_4. Pour $x \geq 7,5$ on retrouve un excès de nitrure de lithium.

La formule de ce composé est vérifiée par dosage des éléments après hydrolyse. Le processus de cette réaction peut être envisagé comme suit :

$$Li_7PN_4 + 8\ H_2O \rightarrow Li_3PO_4 + 4\ LiOH + 4\ NH_3.$$

Ceci est vérifié effectivement par la précipitation du phosphate de lithium ce qui confirme bien le degré d'oxydation + 5 du phosphore, degré maximal comme c'est généralement le cas dans les nitrures ternaires associant le lithium à un autre élément. L'azote dosé par la méthode de Kjeldhal se

retrouve quantitativement sous forme ammoniacale, ce qui permet de classer Li_7PN_4 dans la catégorie des nitrures ternaires à caractère fortement ionique. L'hydroxyde de lithium est dosé par acidimétrie, après séparation par centrifugation du phosphate Li_3PO_4. Le phosphore, après dissolution en milieu acide, se détermine par précipitation du phosphomolybdate suivie d'une volumétrie.

Li_7PN_4, de couleur beige clair, s'hydrolyse vivement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

Son diagramme de diffraction a pu être indexé dans le système cubique comme une surstructure du réseau antifluorine. Li_7PN_4, au point de vue structural, se présente comme une phase isotype de Li_7MN_4 (M = Mn, V). comme le montre d'ailleurs la figure.

Le tableau représente le spectre de diffraction obtenu en montage Seemann-Bohlin (Co, K_α).

La densité mesurée est de $2,16 \pm 0,05$, ce qui correspond à 8 unités formulaires pour une densité théorique de $2,19_3$.

Le groupe d'espace de la maille est T_d^4 avec $a = 9,36_3$ Å. Cette dernière correspond à un empilement cubique faces centrées de 32 atomes d'azote, à l'intérieur duquel les atomes de lithium et de phosphore se répartissent d'une manière ordonnée sur les sites tétraédriques.

Signalons aussi que nous n'avons pas noté, lors de cette étude, l'apparition d'une autre phase ternaire pouvant correspondre à un degré d'oxydation plus faible du phosphore.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) R. Juza, W. Gieren et J. Haugg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 300, 1959, p. 61.
(2) R. Juza, E. Anschütz et H. Puff, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 161.
(3) P. Eckerlin, C. Langereis, I. Maak et A. Rabenau, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 268.
(4) A. El Maslout et C. Gleitzer, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1177.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale,
Université de Nancy I,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Localisation des cations monovalents dans les pyrochlores* $A'B_2X_6$ ($A' = Rb$, Cs, Tl) : *mise en évidence de nouvelles positions cristallographiques dans le cas du thallium.* Note (*) de

MM. **Gilbert Ory**, **Jean-Louis Fourquet**, **Charles Jacoboni**, **Jean-Pierre Miranday** et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs antérieurs admettaient que dans les pyrochlores $A'B_2X_6$ les gros ions monovalents A′ (Rb, Cs, Tl) occupent les sites 8 *b* (3/8, 3/8, 3/8). A la suite de calculs de raffinements de structure conduits sur spectres de poudre, nous sommes amenés à proposer un modèle structural différent, les ions A′ pouvant occuper statistiquement des positions 32 *e* (*y*, *y*, *y*) dans le même groupe d'espace F *d* 3 *m*.

En particulier ce résultat améliore notablement la concordance entre les intensités observées et calculées dans le cas des pyrochlores contenant du thallium; le déplacement du thallium, qui est de l'ordre de 0,6 Å pour les trois composés étudiés, est rendu possible par la grande dimension du site 8 *b*; il semble lié à un effet de covalence.

Les divers auteurs ont jusqu'ici considéré que dans les pyrochlores $A'B_2X_6$ les cations A′ occupaient les positions 8 *b*, les sites 16 *d* restant vacants [([1]) à ([4])]; cependant l'application d'un tel modèle à divers pyrochlores oxyfluorés du deuxième type contenant du thallium I, comme Tl (Nb_2O_5F), ne conduit pas à des valeurs acceptables du facteur de reliabilité R, à moins d'imposer à l'ion Tl^+ un facteur d'agitation extrêmement élevé.

Le tableau rend compte de nos résultats en les comparant aux valeurs obtenues pour des composés homologues du rubidium et du césium; le facteur R est défini par

$$R = \frac{\sum | I_c - I_0 |}{\sum I_c}$$

et a été déterminé sur les 18 premières réflexions possibles, y compris les raies non observées — soit 21 (*hkl*) —, à partir des diffractogrammes établis à l'aide du rayonnement CoK_α. Les intensités des raies ont été

Tableau

$A'(B_2X_6)$	*a* (Å) ± 0,003	u_x ± 0,005	A′ en 8 *b*			A′ en 32 *e*	
			R ($B_{A'} = 0$)	R_{min}	$B_{A'}$ (Å²)	R_{min}	Y_2 ± 0,003
Tl (Nb_2O_5F).....	10,506	0,322	0,475	0,11	18,5	0,11	0,413
Tl ($TiNbO_4F_2$)...	10,365	0,315	0,460	0,14	13,6	0,11	0,410
Tl ($TiWO_5F$)....	10,241	0,320	0,330	0,05	10,5	0,05	0,405
Rb (Nb_2O_5F)....	10,492	0,326	0,16	0,11	5,2	0,11	{ 0,352 0,398
Cs (Nb_2O_5F).....	10,525	0,318	0,07	0,06	1,0	0,06	{ 0,365 0,385

mesurées par comptage sur plusieurs échantillons, enrobés ou non dans un plastifiant, éliminant ainsi tout phénomène d'orientation préférentielle. Dans ce calcul et dans les déterminations qui suivent les facteurs de diffusion atomique étaient corrigés de la partie réelle du coefficient de diffusion anormale [6]; les ions de transition B, lorsqu'ils sont de nature différente, étaient répartis statistiquement en 16 *c* (0, 0, 0) et les anions en 48 *f* (u_x, 1/8, 1/8).

Des essais de localisation du thallium en 16 *d* ou une distribution entre les positions 8 *b* et 16 *d* dans des proportions variables augmentent considérablement la valeur de R; d'ailleurs nous avons montré que les positions immédiatement voisines 16 *d* et 8 *b*, distantes de 2,3 Å, ne peuvent être occupées simultanément par les ions Tl^+ [5]. Puis replaçant le thallium en totalité en 8 *b* et tenant compte de la grande dimension de ce site, nous avons attribué au seul thallium un facteur d'agitation thermique : pour Tl (Nb_2O_5F) le raffinement conduit à R = 0,11 pour B_{Tl} = 18,5 $Å^2$, u_x restant le même (0,322); ce calcul conduit à une valeur de B inacceptable, mais indique que Tl^+ se place au voisinage du site 8 *b*.

Un examen des positions possibles dans le groupe d'espace F *d* 3 *m* montre que l'exploration des positions 32 *e* (*y*, *y*, *y*) est particulièrement favorable puisqu'elles englobent les positions 8 *b* et 16 *d* et que la direction [111] est axe de symétrie de la cavité centrée sur 8 *b*. Le tableau et la figure 1 résument les résultats des calculs dans cette hypothèse. Nous constatons que la courbe de variation du facteur R en fonction du paramètre *y* de la position 32 *e* présente pour les trois composés du thallium étudiés un maximum correspondant à la position 8 *b*, entouré symétriquement par deux minimums de valeurs différentes correspondant à y_1 et y_2. Ce dernier raffinement laisse inchangé le paramètre ajustable u_x des anions.

Nous avons ensuite essayé de répartir le thallium entre deux positions y_1 et y_2 correspondant aux deux minimums, ceci bien que la distance correspondante (1,30 Å) soit incompatible avec leur occupation simultanée. La courbe de variation de R en fonction du taux d'occupation de la position (y_2, y_2, y_2) ne passant pas par un minimum bien net, nous admettons que les ions thallium sont situés en majorité dans la position (y_2, y_2, y_2) ou dans les trois positions équivalentes qui entourent la position 8 *b*. Ainsi localisé, le thallium possède trois anions X_1 comme plus proches voisins équivalents (*fig.* 2), la distance Tl-X_1 est alors de 2,85 Å, en bon accord avec la somme des rayons ioniques (2,87 Å), et avec la distance Tl-O dans Tl_2CO_3 (2,92 Å). L'angle X_1-Tl-X_1 vaut 104°24′.

L'hypothèse de l'occupation des sites 32 *e* a été également appliquée aux pyrochlores Cs (Nb_2O_5F) et Rb (Nb_2O_5F). La courbe de variation de R présente la même allure (*fig.* 1) avec maximum pour la position 8 *b*, mais les deux minimums possèdent une valeur identique. En outre, l'écart de R entre les valeurs maximales et minimales décroît de Tl^+ à Cs^+ ainsi

que l'écart $y_2 - y_1$ entre les deux minimums. Contrairement au cas du thallium l'introduction d'un facteur d'agitation thermique de valeur moyenne sur le site 8 *b* ($B_{Cs} = 1$, $B_{Rb} = 5$) conduit à une valeur R du même ordre de grandeur que celle calculée d'après l'hypothèse « 32 *e* » (tableau).

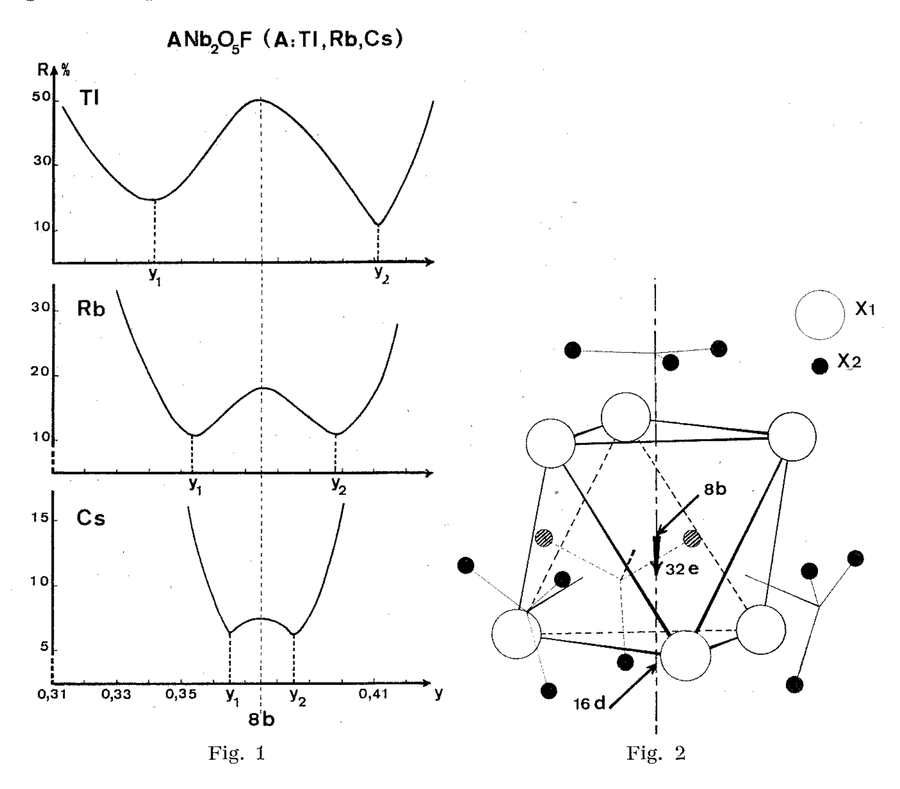


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 2. — Entourage anionique du site 8 *b*.

6 anions X_1 sont aux sommets d'un octaèdre régulier à 3,2 Å environ; les 12 anions X_2 sont à environ 3,7 Å; la flèche verticale indique le déplacement du thallium de 8 *b* vers l'une des quatre positions 32 *e* (environ 0,6 Å).

Les résultats permettent d'envisager pour Cs (Nb_2O_5F) et Rb (Nb_2O_5F) une agitation thermique isotrope de l'ion alcalin autour du site 8 *b*; la distance $(y_2 - y_1)\, a\sqrt{3}/2$ pour les deux composés peut d'ailleurs être reliée à l'amplitude du mouvement : elle est faible (0,18 Å) pour Cs^+, dont la taille est bien adaptée à la cavité et plus élevée (0,42 Å) pour Rb^+ dont le rayon est plus faible (respectivement 1,67 et 1,47 Å dans l'échelle d'Ahrens). Ils sont également compatibles pour le rubidium avec une résonance entre les deux positions 32 *e* définies par y_1 et y_2 et les trois paires de positions respectivement équivalentes, simulant approximativement une distribution

sphérique d'électrons. Afin de lever cette ambiguïté nous nous proposons de reprendre cette étude sur un monocristal de Rb (Nb_2O_5F); un calcul d'énergie réticulaire devrait également nous permettre de déterminer la position des puits de potentiel des gros cations.

Par contre, le thallium, dont le rayon ionique est cependant voisin de celui du rubidium, occupe préférentiellement dans les pyrochlores Tl (B_2X_6) les quatre positions définies à l'aide du paramètre y_2, se rapprochant au maximum de trois anions X_1; ce comportement suggère qu'il s'établit des liaisons de covalence Tl—X_1 rendues possibles par le caractère peu électropositif de cet élément; la valeur de l'angle X_1-Tl-X_1 serait alors compatible avec une hydridation sp^3 du thallium dont le doublet libre pointerait dans la quatrième direction du tétraèdre. Nous étendons actuellement cette étude aux pyrochlores déficitaires en anions type $A_2B_2X_6$.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) D. Babel, G. Pausewang et W. Viebahn, *Naturforschung*, 22 *b*, 1967, p. 1219.
(2) C. Jacoboni, G. Courbion, J. L. Fourquet, G. Gauthier et R. de Pape, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.
(3) G. Le Flem et R. Salmon, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1182.
(4) M. Hervieu, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Caen, 23 mars 1971.
(5) J. L. Fourquet, G. Ory, G. Gauthier et R. de Pape, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 773.
(6) D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 17.

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Faculté des Sciences du Mans,
Centre Universitaire,
route de Laval, 72-*Le Mans,*
Sarthe.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Ge_3N_4-BaO. Note (*) de
Mmes **Andrée Arbus**, **Marie-Thérèse Fournier**, MM. **Jacques Fournier** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Ge_3N_4-BaO a conduit à la mise en évidence d'une phase dinitrure de formule $Ge_3Ba_3N_6$, décomposée à l'air après chauffage en $GeBaO_3$. Les raies du spectre X de $Ge_3Ba_3N_6$ sont interprétables dans un système quadratique avec $a = b = 8{,}97$ Å, $c = 6{,}96$ Å.

L'étude du système Ge_3N_4-BaO a été conduite, après pastillage des mixtes en proportions convenables, par chauffage à l'air et sous ammoniac.

On n'obtient aucune phase nouvelle lors des chauffes à l'air, le nitrure de germanium étant décomposé dès 750°C. Les réactions de formation des germanates de baryum connus, obtenus dans ces conditions, sont, comme on pouvait s'y attendre nettement facilitées : un gain de l'ordre de 50°C, sur les températures de formation, est en particulier relevé.

L'étude sous ammoniac a nécessité une étude préalable des conditions de nitruration de l'oxyde de baryum [(1), (2)]. BaO (Merckx pureté 99,2 %) broyé finement sous atmosphère neutre est chauffé 8 h à 920° dans un four à balayage d'ammoniac préalablement desséché (6 l/h). On obtient, dans ces conditions, le nitrure avec une pureté de 96 %. Des températures supérieures n'améliorent pas ce résultat.

Ba_3N_2 : N_2 calculé, 6,4 %; N_2 trouvé, 6,3 %.

Le mixte $Ge_3N_4/Ba_3N_2 = 1/1$, chauffé 8 h sous ammoniac conduit, dès 750°, à l'obtention d'une phase dinitrure, les meilleurs résultats étant obtenus à 920°. Les traces de BaO présentes dans le nitrure de baryum ne modifient pas les résultats. Les analyses conduisent à proposer la formule $Ge_3Ba_3N_6$.

$Ge_3Ba_3N_6$.	N_2 calculé.....	11,77 %	N_2 trouvé.....	11,65 %
	Ge »	30,51	Ge »	30,40
	Ba »	57,72	Ba »	57,70

Nous avons retrouvé ces résultats en pastillant directement BaO et Ge_3N_4 avant de les soumettre à nitruration sous ammoniac. La réaction débute à 800° et semble complète après 6 h à 920°C. Une très faible coloration grise du dinitrure alors obtenu, apparaît, due probablement à un début de décomposition du nitrure de germanium en germanium métallique.

La décomposition thermogravimétrique à l'air à 150°/h, sur thermobalance « Adamel », du dinitrure conduit naturellement au germanate de baryum $GeBaO_3$ dès 950°C.

Les raies du spectre X de la phase $Ge_3Ba_3N_6$ sont relevées dans le tableau. Nous avons pu les interpréter dans un système quadratique avec $a = b = 8{,}97$ Å et $c = 6{,}96$ Å. La densité mesurée dans le xylène,

TABLEAU

$Ge_3Ba_3N_6$

θ	$\frac{I}{I_1}$	d_{exp}	d_{calc}	$h\ k\ l$
11,74	5	3,78	3,78	2 0 1
12,79	30	3,48	3,48	0 0 2
13,94	15	3,20	3,19	1 0 2
14,13	15	3,15	3,15	2 2 0
14,60	75	3,06	3,05	1 1 2
14,92	100	2,99	2,99	3 0 0
15,94	5	2,80	2,79	2 2 1
17,10	5	2,62	2,61	1 2 2
18,32	15	2,45	2,44	3 2 0
20,82	10	2,17	2,17	4 1 0
21,12	15	2,14	2,14	4 0 1
23,37	10	1,94	1,94	4 2 1
24,60	5	1,85	1,85	4 0 2
25,27	10	1,80	1,80	1 3 3
25,70	10	1,77	1,77	5 0 0
26,41	30	1,73	1,73	5 0 1
27,57	5	1,66	1,66	5 1 0
30,32	5	1,52	1,52	2 2 4
31,12	5	1,49	1,49	6 0 0

après dégazage soigné sous vide, est $d^4_{20} = 6{,}26$ ($d_{calc} = 6{,}34$), soit un nombre de motifs par maille : Z = 4.

CONCLUSIONS. — L'étude des systèmes Ge_3N_4-BaO et Ge_3N_4-Ba_3N_2 effectuées dans l'état solide, sous ammoniac, montrent après 8 h à 920°, la présence d'une phase dinitrure à laquelle nous proposons d'attribuer la formule $Ge_3Ba_3N_6$. Cette phase est décomposée à l'air dès 930°C conduisant à $GeBaO_3$.

Le spectre X de $Ge_3Ba_3N_6$ est interprétable dans un système quadratique avec $a = b = 8{,}97$ Å, $c = 6{,}96$ Å.

(*) Séance du 5 juillet 1971.

(1) BRAUER, *Handbook of Prepar. Inorg. Chem.*, Academie Press, U. S. A., 1963, p. 940.

(2) PATTERSON et WARD, *Inorg. Chem.*, 5, n° 8, 1966, p. 1313.

Service de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'usambarine, nouvel alcaloïde isolé du* Strychnos usambarensis *Gilg.* (*Loganiacées*). Note (*) de MM. **Michel Koch** et **Michel Plat**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'usambarine, alcaloïde isolé des feuilles du *Strychnos usambarensis* Gilg., a une structure, déduite en particulier de ses spectres, qui représente un type nouveau d'alcaloïdes indoliques constitués de deux unités tryptaminiques et d'une unité monoterpénique.

L'usambarine est un alcaloïde isolé des feuilles du *Strychnos usambarensis* Gilg ([1]). Il cristallise dans l'éther en microprismes : F 215-218° (microscope Kofler). Sa formule brute, $C_{30}H_{34}N_4$, est déterminée par analyse à haute résolution du pic moléculaire en spectrométrie de masse ([2]) : trouvé : 450, 2 779; calculé : 450, 2 783. Le spectre ultraviolet λ_{max} (nm) (log ε) 232 (4,71), 281 (4,18), 289 (4,12), non modifié en milieu acide ou alcalin, suggère la présence de deux chromophores indoliques. Le spectre infrarouge (KBr) présente une forte bande à 3 420 cm^{-1} (NH) et une bande plus faible à 2 800 cm^{-1} ($N-CH_3$). Le spectre de RMN ($CDCl_3$) révèle la présence d'un groupement éthylidène [CH_3 : doublet (3 protons, J = 7 Hz) centré sur $1,22.10^{-6}$; CH : quadruplet (1 proton, J = 7 Hz) centré sur $5,22.10^{-6}$), d'un groupement N-méthyle [singulet (3 protons) à $2,44.10^{-6}$], de huit protons aromatiques (massif complexe entre 6,90 et $7,60.10^{-6}$) et de deux groupements NH [2 signaux diffus (1 proton chacun) à 6,35 et $7,71.10^{-6}$] disparaissant du spectre après deutériation (D_2O). Un multiplet à $3,65.10^{-6}$ (1 proton) est attribuable au protons en 3 d'un noyau corynane.

Usambarine I

C mavacurine II

L'ensemble de ces arguments permet d'avancer l'hypothèse de la structure I pour l'usambarine qui s'apparente ainsi aux alcaloïdes monoindoliques de *Strychnos* du groupe de la C-mavacurine II.

Cette hypothèse se trouve confirmée par la fragmentation observée en spectrométrie de masse. En effet, en plus des pics classiques en série indo-

lique à *m/e* 130, 143, 144, les pics principaux sont à *m/e* (% pic principal) : 450 (77) M^+, 435 (6) M-15, 265 (9) A, 251 (11) B, 199 (17) C et 185 (100) D. La formule $C_{12}H_{13}N_2$ du fragment D a été confirmée par analyse à haute résolution [2] : trouvé % 185, 1083; calculé %, 185, 1079.

A: m/e 265

B: m/e 251

C: m/e 199 (R=Me)

D: m/e 185 (R=H)

Les configurations 3 β H (absence de bandes de Bohlmann) et 15 α H (hypothèse biogénétique) peuvent être avancées. En revanche, la configuration de l'atome de carbone 17 demeure à préciser.

L'usambarine est le premier représentant d'un type nouveau d'alcaloïdes indoliques, issus biogénétiquement de deux unités tryptaminiques et d'une unité monoterpénique.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) M. Koch, E. Fellion et M. Plat, *Ann. Pharm. Fr.* (à paraître).

(2) Le Docteur B. C. Das nous a fourni les spectres de masse à haute résolution.

Laboratoire de Pharmacie galénique,
U. E. R. de Chimie thérapeutique,
Université Paris XI,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des propriétés physicochimiques de composés hydroxylés de l'étain (IV) : les acides stanniques.* Note (*) de MM. **Maxime Lepatey**, **Jacques Sautereau** et **Jean-Michel Bloch**, présentée par M. Maurice Letort.

Par action de NH_3 sur $SnCl_4$ en phase aqueuse, on obtient un précipité blanc connu sous le nom d'acide α-stannique. La déshydratation par chauffage de ce produit conduit à SnO_2 sans passer par un composé défini. La spectrographie infrarouge permet de mettre en évidence des groupements hydroxyles fortement liés par liaison hydrogène ainsi qu'une bande d'absorption de la liaison Sn—O différente de celle correspondant à SnO_2. L'acidité du produit a également été étudiée.

Les composés hydroxylés de Sn (IV) sont connus depuis très lontemps et appelés communément acide α- et β-stannique ([1]). Cependant leur structure exacte est toujours mal connue malgré une étude récente ([2]).

L'acide α-stannique peut être préparé par action de NH_3 sur $SnCl_4$ en phase aqueuse, il est soluble dans les bases et les acides forts dilués. L'acide β-stannique est préparé par action de HNO_3 sur Sn^0, il est insoluble dans les bases et les acides forts dilués.

Notre étude concerne l'acide α-stannique préparé et conservé dans les conditions ci-dessous :

— addition lente et progressive de $SnCl_4$ à une solution aqueuse concentrée de NH_3 à — 10°C;

— centrifugations, lavages puis électrodialyse du précipité afin d'éliminer tous les ions étrangers;

— séchage à l'air puis broyage du précipité, calibrage sur tamis de façon à ce que toutes les particules aient une taille inférieure à 0,1 mm;

— conservation de l'acide α-stannique ainsi obtenu dans un dessiccateur sur P_4O_{10}.

Le pourcentage d'étain contenu dans ce produit est déterminé par dosage spectrophotométrique du complexe Sn-phénylfluorone, à pH voisin de 1 et à $\lambda = 508$ nm ([3]). On obtient une teneur en étain de 68,5 ± 1,5 %, ce qui correspond à la formule brute :

$$SnO_2, \quad 1,25\ H_2O \pm 0,25\ H_2O.$$

Étude thermogravimétrique. — L'acide α-stannique perd environ 13 % de son poids par chauffage jusqu'à 1000°C; cette valeur est difficile à déterminer avec précision car le produit reprend rapidement du poids sitôt sorti du dessiccateur, elle est donc peu significative mais néanmoins en accord avec la formule brute SnO_2, 1,25 H_2O (13 % de H_2O).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique avec des montées en température comprises entre 5 et 0,1°C/mn montrent que la perte de poids est très lente et régulière jusqu'à 800°C environ (*fig.* 1).

D'autre part, par chauffage prolongé à 105°C on arrive à une perte de poids constante et entièrement réversible. Le même résultat est obtenu en maintenant l'acide α-stannique dans un vide de 10^{-2} Torr pendant plusieurs jours à température ambiante. Dans les deux cas, nous trouvons une perte de poids réversible de 6 à 7 %; ces résultats nous incitent à penser qu'il s'agit d'eau adsorbée.

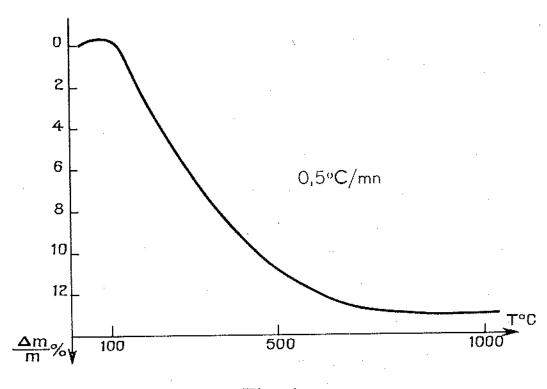


Fig. 1

Étude par analyse thermique différentielle. — L'étude de la courbe A. T. D. montre un phénomène endothermique correspondant à un départ d'eau jusqu'à 300°C environ. Un phénomène exothermique apparaît à température supérieure mais ce résultat n'est pas observé systématiquement; il dépend de la vitesse de la montée en température.

Rayons X. — Les échantillons d'acide α-stannique séchés à l'air et sous vide ne présentent aucun spectre.

La seule méthode d'investigation qui nous ait donné, pour l'instant, des résultats interprétables est l'étude en spectrographie infrarouge.

Étude infrarouge. — Les spectres ont été enregistrés entre 4 000 et 250 cm^{-1} sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 457, technique utilisée : pastillage avec CsI.

Ils montrent pour l'acide stannique, l'existence de plusieurs régions intéressantes :

— entre 2 500 et 3 700 cm^{-1} : forte bande d'absorption, très large, dont le maximum se situe entre 3 400 et 3 460 cm^{-1}; cette bande corres-

pond à la vibration de valence des groupements hydroxyle très fortement liés par liaison hydrogène (*fig.* 2);

— entre 1600 et 1650 cm^{-1}; bande large d'intensité moyenne dont le maximum se situe à 1630 cm^{-1}; cette bande correspond à la vibration de déformation de H_2O (*fig.* 2);

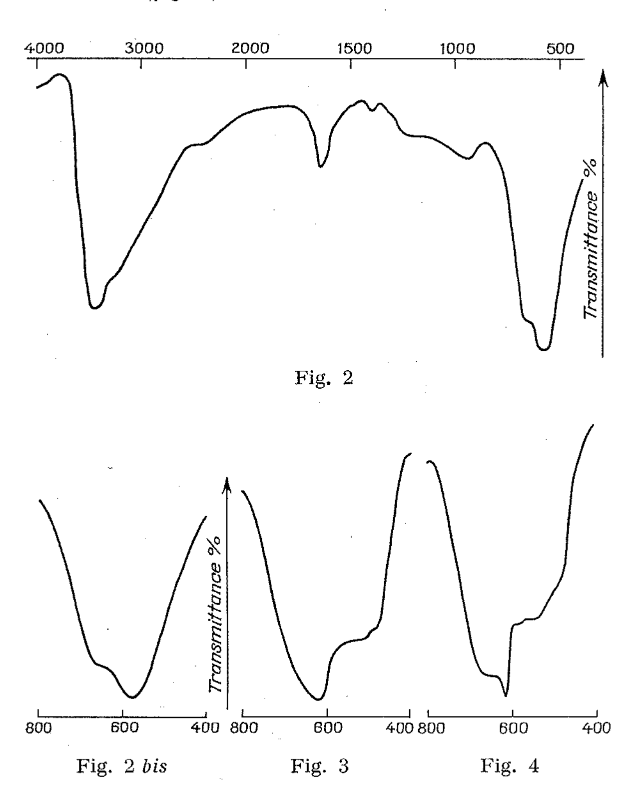


Fig. 2

Fig. 2 *bis*

Fig. 3

Fig. 4

— entre 400 et 800 cm^{-1} : forte bande d'absorption, très large, qui présente un maximum à 570 cm^{-1} et un épaulement à 650 cm^{-1} qui ne peut correspondre qu'à une vibration de valence de la liaison Sn—O (*fig.* 2 et 2 *bis*).

Effet du vide. — Un vide de 10^{-2} Torr maintenu pendant 3 h ne provoque aucune modification du spectre, ce qui montre que la bande entre 1600 et 1650 cm^{-1} ne correspond pas à de l'eau libre.

Effet du chauffage. — Un échantillon d'acide α-stannique est maintenu à 105°C jusqu'à poids constant; son spectre ne montre ensuite aucune modification. Un chauffage prolongé à température supérieure à 200°C provoque la disparition complète des bandes à 3 400-3 460 et 1600-1650

ainsi qu'une profonde modification de la bande entre 400 et 800 cm^{-1} : apparition d'un maximum d'absorption à 615 cm^{-1} et d'un épaulement à 520-550 cm^{-1} (*fig.* 3). Cette dernière portion de spectre présente une grande similitude avec celle correspondant à SnO_2 (*fig.* 4).

Acidité de l'acide α-stannique. — On peut fixer, puis échanger, 50 méquiv de cation de produit non chauffé, ce qui correspond à une acidité faible. L'indice de méthoxy conduit à une même valeur en hydroxyles. Cependant, les dosages par un excès de KOH 0,1 N montrent que 150 méquiv de base ont été utilisés, tandis que l'acide α-stannique se dissout. On peut alors penser que l'excès de base produit une décondensation de la chaîne Sn—O—Sn avec apparition de protons supplémentaires. Enfin, si l'on cherche à éliminer l'eau adsorbée superficiellement, soit par la pyridine anhydre, soit par chauffage, on arrive à déterminer une acidité bien supérieure.

En conclusion, il nous semble pour l'instant que notre acide α-stannique pourrait être constitué par des enchaînements Sn—O—Sn plus ou moins condensés portant des hydroxyles fortement chélatés entre eux et liés en moindre proportion à de l'eau superficielle qui dissimule une partie des protons mobiles.

(*) Séance du 9 août 1971.

(1) Berzelius, *Ann. Chim. Phys.*, 87, 1813, p. 50.
(2) P. B. Fabricnyj, A. M. Babeskin, V. A. Portjanoj et A. N. Nesmejanov, *Z. Strikt. Khimii*, 11, 1970, p. 772.
(3) A. M. Leblond et R. Boulin, *Chim. Anal.*, 50, 1968, p. 171.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
île du Saulcy, 57-Metz,
Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur la méthoxy-2 cyclopentanone.* Note (*) de Mme **Danielle Guillerm-Dron**, Mlle **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, transmise par M. Henri Normant.

Divers organométalliques ont été condensés sur la méthoxy-2 cyclopentanone. L'entrée *trans* préférentielle est observée pour les magnésiens saturés, β-insaturés (propargyliques et allyliques), l'acétylure de lithium dans l'ammoniac liquide et l'hydrure de lithium-aluminium; l'entrée *cis* pour les magnésiens acétyléniques et les aluminiques β-insaturés. Le cours stérique de ces additions est discuté en fonction de la géométrie de la cétone, de l'environnement électronique du groupe méthoxyle et de l'ionicité de l'organométallique.

Le cours stérique de l'addition d'organométalliques à des cétones α-méthoxylées acycliques et cyclaniques peut varier largement avec un certain nombre de facteurs : la nature de l'organométallique (groupe « entrant » et métal), le solvant, la géométrie du substrat cétonique [(1), (2)]. Cette variation de la stéréochimie est imputable aux propriétés multiples du groupe méthoxyle : encombrement stérique, participation à un modèle cyclique, environnement électronique de l'oxygène (répulsion ou assistance). Une discussion de ces phénomènes a déjà été abordée pour des cétones α-méthoxylées acycliques (3), ainsi que pour la méthoxy-2 cyclohexanone (4).

Afin de mieux apprécier la contribution des facteurs précités, l'étude a été étendue à la méthoxy-2 cyclopentanone (5) de structure moins flexible. Divers organométalliques saturés, α et β-insaturés et l'hydrure de lithium aluminium ont été opposés à cette cétone (tableau I).

En raison d'analogies géométriques avec les alkyl-2 cyclopentanones (6) on peut s'attendre à un comportement semblable à l'égard des organométalliques. En effet, une entrée *trans* préférentielle des organométalliques saturés et allyliques (exemples n°s 9, 11 et 12) est observée.

De même, les organométalliques acétyléniques (exemples n°s 3, 4, 5 et 6) ayant peu d'exigences stériques, conduisent à une entrée *cis* prépondérante. Ces constatations soulignent l'importance des facteurs stériques et de la faible déformation du cycle.

La stéréochimie de l'addition de l'hydrure de lithium-aluminium est très différente de celle observée pour les alkyl-2 cyclopentanones (exemple n° 1). L'entrée *trans* majoritaire de l'hydrure peut s'expliquer par une répulsion entre le groupe méthoxyle, polaire, et le nucléophile. De même, l'entrée *trans* hautement stéréosélective de l'acétylure de lithium dans l'ammoniac liquide, solvant de fort pouvoir dissociant et complexant, (exemple n° 2) est justifiée par l'ionicité prononcée de ce réactif (comparer les exemples n°s 2 et 3).

Cet effet de polarité du groupe méthoxyle semble sans importance pour les organoaluminiques β-insaturés (exemples n°s 8 et 10). Dans ce cas, la forte proportion de l'entrée *cis* peut être justifiée par une assistance du groupe méthoxyle. Cette particularité des cétones α-méthoxylées vis-à-vis des organoaluminiques β-insaturés a donné lieu à une étude approfondie du phénomène [7]. La contribution éventuelle d'un modèle cyclique pour les organomagnésiens propargyliques y est également discutée.

TABLEAU I

OCH_3-cyclopentanone + R M ⟶ **2** + **3**

N°	R	M	Solvant ([a])	2 ([b])	3 ([b])	Rdt %	É (°C/mm Hg)
1.....	H	LiAl	Éther	70	30	65 ([c])	–
2.....	HC≡C	Li	NH_3 (—35°)	98	2	75 ([c])	–
3.....	»	»	THF	26	74	60 ([c])	–
4.....	»	MgX	»	42,5	57,5	60	84– $86/_{15}$
5.....	CH_3—C≡C	»	»	44	56	69	96– $98/_{15}$
6.....	C_6H_5—C≡C	»	»	46	54	55	155–$156/_{15}$
7.....	HC≡C—CH_2	»	Éther	95	5	80 ([c])	–
8.....	»	$Al_2/3$ Br	»	49	51	63	82– $83/_{15}$
9.....	CH_2=CH—CH_2	MgX	»	82	18	80 ([c])	–
10.....	»	$Al_2/3$ Br	»	56	44	85 ([c])	–
11.....	C_2H_5	MgBr	»	75	25	66	66– $68/_{15}$
12.....	C_3H_7	»	»	87	13	52 ([c]), ([d])	–

([a]) Ces réactions sont effectuées à 20° (à l'exception du cas n° 2), en introduisant 1 mole de cétone sur 2 moles d'organométallique en solution molaire; temps moyen de condensation : 1 h.

([b]) Proportions évaluées par chromatographie en phase vapeur, sur colonne de DEGS (longueur : 6 m).

([c]) Évalué par chromatographie en phase vapeur, lors de condensations effectuées sur 10^{-3} mole.

([d]) Addition accompagnée d'environ 40 % de réduction.

Les configurations relatives des méthoxy-2 cyclopentanols **2** et **3** ont été établies par voies spectrale et chimique :

— l'examen en RMN des méthoxy-2 cyclopentanols **2** et **3** montre que le signal des protons du groupe OCH_3 des alcools **3** est déplacé systématiquement à champ fort (tableau II);

— en chromatographie en phase vapeur le temps de rétention des alcools **3** est très supérieur à celui des alcools **2**, indiquant un encombrement moindre du groupe hydroxyle et une absence de chélation.

TABLEAU II

R ([a])	δ (OCH$_3$) 2	δ (OCH$_3$) 3
$C\equiv CH$	207,5	212
$C\equiv CH_3$	207,5	211,5
$C\equiv C-C_6H_5$	210	213
$CH_2-C\equiv CH$	198	205
C_2H_5	197,5	203

TABLEAU III

R′ ([a])	δ (OCH$_3$) 4	δ (OCH$_3$) 5
H	181	195,5
CH_3	180	195
C_6H_5	183	192,5

([a]) En solution dans $CDCl_3$. Appareil « Varian » A 60. δ en Hz.

L'attribution des configurations relatives a été confirmée par la méthode aux oxydes de phosphine alléniques diphénylés, obtenus de façon stéréospécifique à partir d'α-alcynols [([6]), ([8])].

2 (OCH_3, OH, $C\equiv C-R'$) —$(C_6H_5)_2PCl$, Pyridine→ 4 (OCH_3, $=C=C(R')-P(\rightarrow O)(C_6H_5)_2$)

3 (OCH_3, $C\equiv C-R'$, OH) —$(C_6H_5)_2PCl$, Pyridine→ 5 (OCH_3, $=C=C(R')-P(\rightarrow O)(C_6H_5)_2$)

L'examen en RMN des oxydes de phosphine **4** et **5** montre que les protons du groupe méthoxyle des composés **4** résonnent systématiquement à champ plus fort que ceux des composés **5** correspondants (tableau III) indiquant la position homo-*cis* du groupe méthoxyle par rapport au groupe phosphoryle dans les composés **4**.

Cette méthode permet de relier les différents méthoxy-2 alcynyl-1 cyclopentanols et de ce fait tous les méthoxy-2 alkyl-1 cyclopentanols de même condensation en carbone. Dans le cas particulier où R = H, le methoxy-2-cyclopentanol **3** a été identifié au méthoxy-2 cyclopentanol *trans* ([5]).

(*) Séance du 26 juillet 1971.

([1]) D. J. Cram et D. R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1245.

([2]) D. Dron, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 673 et 264, série C, 1967, p. 1883.

([3]) D. Guillerm-Dron, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 486.

([4]) J. P. Battioni et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1556.

(5) M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 327.
Un schéma de synthèse différent a été utilisé ici :

HCOOH / H_2O_2 → (diol, OH, OH) Eb°/mm 130/20, Rdt 45 % — $SO_4(CH_3)_2$ / KOH → (OCH_3, OH) Eb 86/15, Rdt 41 % — oxydation chromique → (OCH_3, =O) Eb 66/15, Rdt 50 %

(6) J. P. BATTIONI, M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 976; J. P. BATTIONI et W. CHODKIEWICZ, *Ibid.*, 1971, p. 1824.
(7) Communication orale à la Société chimique de France (Lyon, 1971) (à paraître).
(8) A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2975.

Équipe de Recherche n° 11
du C. N. R. S.,
Laboratoire de Recherches
de Chimie organique de l'E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution nucléophile sur le carbone éthylénique* [1]*-synthèse des esters β-iodocrotoniques* cis *et* trans, *β-iodovinylacétique et des nitriles correspondants. Accès aux esters β-fluorocrotoniques* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Jean-Claude Chalchat**, **François Théron** et **Roger Vessière**, présentée par M. Heuri Normant.

Les nitriles et esters β-iodocrotoniques *cis* et *trans* et β-iodovinylacétiques se préparent par fixation de l'iodure d'hydrogène au butyne-2 oate d'éthyle, au butadiène-2.3 oate d'éthyle et aux nitriles correspondants. L'ester fluoré *cis* s'obtient par échange d'halogène à partir du β-chlorocrotonate d'éthyle *cis*; son isomérisation photochimique conduit à l'ester *trans*.

Dans le cadre d'une étude de la substitution nucléophile sur un carbone vinylique [[1] à [5]] nous avons été conduits à préparer divers dérivés β-iodocrotoniques β-fluorocrotoniques et β-iodovinylacétiques :

$CH_3(X)C{=}C(Y)H$ — *cis* (*a*); $CH_3(X)C{=}C(H)Y$ — *trans* (**) (*b*)

- **1** : X = I ; Y = COOH
- **2** : X = I ; Y = $COOC_2H_5$
- **3** : X = I ; Y = CN
- **6** : X = F; Y = $COOC_2H_5$

$CH_2{=}CX{-}CH_2{-}Y$

- **4** : X = I ; Y = $COOC_2H_5$
- **5** : X = I ; Y = CN

(**) L'isomère *trans* est celui pour lequel le groupe activant et le méthyle en β sont en *trans*.

1. Acides β-iodocrotoniques *cis* et *trans* et esters éthyliques. — Ces acides ont été préparés par Le Noble [6], cependant l'attribution des configurations *cis* et *trans* donnée par cet auteur prête à confusion.

L'addition d'iodure d'hydrogène à l'acide tétrolique $CH_3{-}C{\equiv}C{-}COOH$ conduit à l'acide **1** *b* de configuration *trans* lequel s'isomérise par chauffage à 135° en acide **1** *a cis*. Les esters éthyliques correspondants sont obtenus par estérification classique. Les configurations *cis* et *trans* sont attribuées en se basant sur le déplacement chimique du groupe méthyle (RMN);

Un mélange de 42 g d'acide tétrolique (1/2 mole) et de 100 ml d'une solution aqueuse d'iodure d'hydrogène à 57 % (1/2 mole) est chauffé 24 h au bain-marie. Après filtration et recristallisation on isole 85 g (Rdt 82 %) d'acide β-iodocrotonique *trans* **1** *b* F (eau) 110-111°.

Chauffé 15 h à 135° l'acide *trans* **1** *b* fournit un produit dont l'analyse par RMN montre qu'il est constitué de 78 % d'isomère *cis* **1** *a* et de 22 % d'isomère *trans*. L'acide *cis* pur n'a pas été isolé, le mélange précédent étant directement estérifié par l'alcool éthylique. On obtient ainsi un mélange des β-iodocrotonates d'éthyle **2** *a* et **2** *b cis* et *trans* (*cis/trans* = 70/30) d'où on isole les deux constituants purs par CPV préparative. L'estérification de l'acide **1** *b trans* fournit l'ester **2** *b trans*. Les caractéristiques RMN des esters sont indiquées dans le tableau I.

L'addition d'iodure d'hydrogène (solution aqueuse à 57 %) au tétrolate d'éthyle conduit à un mélange des esters **2** *a* et **2** *b cis* et *trans* (*cis/trans* = 8/92).

les protons de ce groupement résonnent à un champ plus fort chez l'isomère *trans* que chez le dérivé *cis* (7,8) — (tableau I).

2. Nitriles β-iodocrotoniques *cis* et *trans*. — L'addition d'iodure d'hydrogène au nitrile tétrolique en solution dans l'eau, l'éther ou le benzène conduit à des mélanges des nitriles **3** *a* et **3** *b* *cis* et *trans* dans lesquels l'isomère *trans* est toujours prépondérant (*cis/trans* = 5/95 eau ou éther et 18/82 benzène). L'attribution des configurations est effectuée selon le critère indiqué ci-dessus. L'isomère *trans* est aisément isolé des mélanges précédents par distillation. L'isomère *cis* est obtenu par isomérisation photochimique du dérivé *trans* (26 % au bout de 16 h; λ = 2 537 Å). Les caractéristiques RMN des nitriles **3** *a* et **3** *b* sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Caractéristiques RMN des acides **1** *a et* **1** *b, des esters* **2** *a,* **2** *b,* **6** *a et* **6** *b, des nitriles* **3** *a et* **3** *b β-halogénocrotoniques et des esters et nitriles β-halogénovinylacétiques* **4** *et* **5**

	$\delta.10^{-6}$					J (Hz)					
	α	γ	γ_1	γ_2	CO_2H	αγ	$\alpha\gamma_1$	$\alpha\gamma_2$	$\gamma_1\gamma_2$	αβ	γβ
1 *b*.......	6,37	2,8	–	–	11,4	1,4	–	–	–	–	–
1 *a*.......	6,62	3,02	–	–	12,2	1,4	–	–	–	–	–
2 *b*.......	6,27	2,75	–	–	–	1,5	–	–	–	–	–
2 *a*.......	6,56	2,99	–	–	–	1,4	–	–	–	–	–
3 *b*.......	6,22	2,73	–	–	–	1,6	–	–	–	–	–
3 *a*.......	6,05	2,80	–	–	–	1,4	–	–	–	–	–
4........	3,51	–	5,90	6,24	–	–	1,2	0,5	1,6	–	–
5........	3,65	–	6,00	6,52	–	–	1,1	1,6	2,3	–	–
6 *a*.......	5,57	2,40	–	–	–	0,75	–	–	–	19	19
6 *b*.......	5,07	2,04	–	–	–	1,00	–	–	–	32	16

Les résultats indiqués dans les paragraphes 1 et 2 montrent que l'iodure d'hydrogène s'additionne principalement par un processus de *trans* addition; processus également prépondérant dans l'addition des halogénures d'hydrogène à l'acide propiolique [(10), (11)].

3. Ester et nitrile β-iodovinylacétiques **4** et **5**. — Le nitrile β-iodovinylacétique **5** et l'ester éthylique **4** sont facilement obtenus par addition d'iodure d'hydrogène en solution dans l'eau, respectivement au butadiène-2.3 nitrile et au butadiène-2.3 oate d'éthyle. Les caractéristiques RMN de l'ester **4** et du nitrile **5** sont indiquées dans le tableau II.

4. β-fluorocrotonates d'éthyle *cis* et *trans* **6**. — Par échange d'halogène entre le β-chlorocrotonate d'éthyle *cis* (3) et le bifluorure de potassium selon le procédé décrit par Hoffmann (9) il est possible de préparer avec un rendement modeste (10 %) le β-fluorocrotonate d'éthyle *cis* **6** *a*. Au départ de l'ester chloré *trans* la réaction évolue différemment et conduit à un mélange constitué du β-chlorocrotonate d'éthyle *cis* (20 %), de son

TABLEAU II

Constantes physiques des dérivés
CH_3—CX=CH—Y *et* CH_2=CX—CH_2—Y (Y = CN, COOEt; X = I, F)

	ν (cm⁻¹)			n_D^x		d_4^y	
	C=O	C=C	C≡N	x		y	
1 *b*	1699	1615	–	–	–	–	–
1 *a*	1690	1610	–	–	–	–	–
2 *b*	1730	1630	–	29	1,5179	26	1,655
2 *a*	1720	1620	–	26	1,5173	26	1,660
3 *b*	–	1610	2 210	26	1,5571	26	1,871
3 *a*	–	1595	2 200	25	1,5571	25	1,928
4	1740	1625	–	23	1,4993	23	1,637
5	–	1620	2 210	23	1,5377	23	1,769
6 *a*	1715	1675	–	23	1,3997	23	1,041
6 *b*	1725	1685	–	21	1,4189	21	1,091

isomère *trans* (53 %), de tétrolate d'éthyle (10 %) et de β-fluorocrotonate d'éthyle *cis* (10 %).

Le β-fluorocrotonate d'éthyle *trans* **6** *b* peut être obtenu par isomérisation photochimique du dérivé *cis*. L'irradiation de l'ester **6** *a* cis (λ = 2 537 Å) conduit après 72 h d'exposition à un mélange des deux stéréoisomères dans le rapport *cis/trans* = 55/45. L'isomère *trans* pur est isolé par chromatographie préparative. Les caractéristiques RMN des esters **6** *a* et **6** *b* *cis* et *trans* sont données dans le tableau I.

Les constantes physiques des acides, esters et nitriles décrits sont rassemblées dans le tableau II. Les analyses élémentaires effectuées sur tous ces dérivés sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) J.-C. CHALCHAT, F. THÉRON et R. VESSIÈRE (7e partie), *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4486.
(2) F. THÉRON et R. VESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2994.
(3) F. THÉRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 278.
(4) F. THÉRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 285.
(5) J.-C. CHALCHAT, F. THÉRON et R. VESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 711.
(6) W. J. LE NOBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3897.
(7) A. N. KURTZ, W. E. BILLUPS, R. B. GREENLEE, H. F. HAMIL et W. T. PACE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3141.
(8) J.-C. CHALCHAT, F. THÉRON et R. VESSIÈRE, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 453.
(9) F. W. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2596.
(10) K. BOWDEN et M. J. PRICE, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 1466.
(11) J. BIOUGNE et F. THÉRON, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 858.

Groupe de
Recherche de Chimie Organique II,
U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le caractère aldolique de la réaction de Reformatsky.* Note (*) de Mlle **Margarita Mladenova**, MM. **Blagoï Blagoev** et **Bogdan Kurtev**, présentée par M. Henri Normant.

Des essais comparatifs sont faits pour étudier la stéréochimie de la réaction entre l'α-bromophénylacétate de *tert.*-butyle, le benzaldéhyde et le zinc, le procédé étant conduit sous sa forme classique ou en deux temps. Le rapport *érythro/thréo* des hydroxyesters obtenus est identique. Le groupe *tert.*-butyle favorise légèrement, par rapport au groupe méthyle, la formation de l'isomère *érythro*. Les résultats sont en faveur d'un mécanisme général aldolique de la réaction de Reformatsky.

Dans une Note précédente (1) nous avons communiqué que la stéréochimie de la réaction entre l'α-bromophénylacétate de méthyle (I) et le benzaldéhyde en présence de zinc dans des solvants peu polaires est le résultat de contrôle cinétique, tandis que dans le diméthylsulfoxyde le processus est réversible.

Nous avons entrepris des essais sur le même exemple en effectuant la réaction en deux temps — par la préparation préalable du zincique du bromoester (I) suivant la méthode de Gaudemar et coll. (2). La comparaison de la stéréochimie de la réaction de Reformatsky, conduite en un et en deux temps sous contrôle cinétique, le solvant, la température et la concentration restant inchangés, doit permettre de déterminer si la réaction, dans le cas général, comporte la formation d'un réactif organozincique, suivie d'une condensation de type aldolique. Une indication positive sur ce sujet peut être trouvée en juxtaposant certaines données de Gaudemar et coll. [(2), (3)] pour les α-bromobutyrates dans différents solvants.

Or, le bromoester (I) s'est avéré inutilisable pour la synthèse d'hydroxyesters en deux temps. Si l'on ajoute le benzaldéhyde dans le mélange après la dissolution de la majeure partie du zinc (82 %, 45 mn), après l'hydrolyse habituelle on isole 19 % du phénylacétate de méthyle et 90 % du benzaldéhyde employé; la présence d'hydroxyester n'a pas été constatée. Dans un autre essai le mélange a été hydrolysé juste après la consommation du métal (82 %, 45 mn) sans addition du benzaldéhyde. Par différentes chromatographies, en phase vapeur, sur couche mince et sur colonne de gel de silice — on a mis en évidence le phénylacétate de méthyle (19 %), l'oxo-3 diphényl-2.4 butyrate de méthyle (50 %) (II) et le *meso* -diphényl-2.3 succinate de méthyle (6 %). Le reste représente un mélange de substance plus polaires non identifiées. Le cétoester (II) a été identifié à la même substance, F 59-60° (4) synthétisée par analogie avec (5). L'obtention de ce composé dans nos conditions opératoires et la présence de l'ester phénylacétique n'est pas inattendue étant donné la possibilité d'une condensation du type Claisen et le pouvoir réducteur du zinc (6).

Afin d'empêcher la formation du cétoester nous avons eu recours à l'ester *tert.*-butylique de l'acide α-bromophénylacétique (III). Dans le méthylal il a réagi plus lentement avec le zinc — 55 % de celui-ci ont été consommés au bout de 3 h. Après la séparation du reste du métal et l'addition du benzaldéhyde (1 h à 45°) on obtient un mélange diastéréoisomère des esters *tert.*-butyliques des acides hydroxy-3 diphényl-2.3 propioniques — *érythro*-(VI) et *thréo*-(VI).

$$\underset{\text{(III)}}{C_6H_5CH(Br)COOC(CH_3)_3} \xrightarrow{Zn} [C_6H_5CHCOOC(CH_3)_3]ZnBr$$

$$\underset{\text{(IV)}}{[C_6H_5CHCOOC(CH_3)]_3ZnBr} + C_6H_5CHO \rightarrow \underset{\text{(V)}}{C_6H_5CH(OZnBr){-}CH(C_6H_5)COOC(CH_3)_3}$$

$$\rightarrow \underset{\text{(VI)}}{C_6H_5CH(OH){-}CH(C_6H_5)COOC(CH_3)_3} \xrightarrow{F_3CCOOH} \underset{\text{(VII)}}{C_6H_5CH(OH){-}CH(C_6H_5)COOH}$$

Les impuretés ont été éliminées par chromatographie et le rapport des diastéréoisomères (*voir* le tableau) a été déterminé par spectrographie de RMN. Nous avons utilisé la différence des protons phényliques pour

TABLEAU

Synthèse des hydroxyesters (VI)

Durée (h)	Zn réagi (%)	Concentration (molaire)	Rdt (%)	Érythro/thréo
a. Méthode en deux temps (*)				
1.............	55	0,36	54 (**)	57/43
b. Méthode classique				
1.............	76	1,8	69	59/41
1.............	77	0,18	74	61/39

(*) Durée de la préparation du réactif organozincique, 3 h.
(**) Par rapport à la quantité du zinc ayant réagi.

les deux isomères ([7]) aussi bien que les deux singulets provenant des protons *tert.*-butyliques — $\delta = 1{,}18.10^{-6}$ (érythro) et $1{,}36.10^{-6}$ (thréo) (dans le tétrachlorure de carbone). Parallèlement par recristallisation fractionnée les deux isomères ont été isolés à l'état pur — *érythro*-(VI), F 85-86° et *thréo*-(VI), F 99,5-100°. Leur stéréochimie a été déterminée par hydrolyse

stéréospécifique au moyen de l'acide trifluoroacétique ([8]) jusqu'aux acides hydroxylés (VII) dont la configuration est connue ([9]).

La synthèse, effectuée suivant la méthode classique à partir de (III), benzaldéhyde et zinc (1 h, 45°), fournit les hydroxyesters (VI), le rapport *érythro/thréo* étant pratiquement identique à celui obtenu par la méthode en deux temps.

Les essais avec le bromoester (III) sont consignés dans le tableau.

Il est à remarquer que le changement du groupe méthyle par le groupe *tert.*-butyle dans l'ester favorise légèrement la formation de l'isomère *érythro* [*érythro/thréo* = 48/52 pour l'ester méthylique ([1])]. Cela diffère des observations faites dans le cas des α-bromobutyrates ([2]).

Enfin nous avons vérifié que la réaction entre (IV) et le benzaldéhyde dans nos conditions opératoires n'est pas réversible. Une indication préalable sur ce point pourrait être l'invariabilité du rapport des diastéréoisomères avec le changement de la concentration (*voir* le tableau). L'alcoolate *thréo*-(V) a été préparé en faisant réagir l'ester *thréo*-(VI) avec une quantité équivalente du réactif zincique du bromoacétate d'éthyle dans le méthylal [([10]), ([1])] (1 h, 45°, concentration 1,8 molaire). Après hydrolyse, l'hydroxyester a été récupéré quantitativement sans présence de quantité mesurable de l'isomère *érythro* (RMN).

Les résultats ci-dessus confirment la conception d'un mécanisme général de la réaction de Reformatsky indépendamment du mode opératoire. Cela permet d'exclure l'alternative d'une attaque simultanée sur le zinc de la part de l'ester bromé et du composé carbonylé ([11]). D'autre part, apparaît la possibilité et la nécessité de recherches comparatives sur les stades aldoliques de cette réaction et des autres réactions du même type (Perkin, Claisen, etc.).

(*) Séance du 6 septembre 1971.

([1]) B. Kurtev, M. Mladenova et B. Blageov, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 871.

([2]) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2088.

([3]) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 403.

([4]) G. Schroeter, *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 2712.

([5]) D. Ivanoff et A. Spassoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 375.

([6]) M. Newman et A. Hussey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3023; A. Hussey et M. Newman, *Ibid.*, 70, 1948, p. 3024.

([7]) S. Spassov, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3631.

([8]) D. A. Cornforth, A. E. Opara et G. Read, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 2799.

([9]) H. E. Zimmerman et M. Traxler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1920.

([10]) J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.

([11]) Y. Beziat et M. Mousseron-Canet, *Ibid.*, 1968, p. 1192.

Institut de Chimie organique,
Académie bulgare des Sciences,
Sofia 13, *Bulgarie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition dipolaire* 1.3 *de nitrones sur des oléfines activées. Obtention d'isoxazolidines, orientation et stéréochimie de la réaction.* Note (*) de MM. **Marc Joucla** et **Jack Hamelin**, présentée par M. Henri Normant.

La cycloaddition d'aldonitrones sur diverses oléfines monoactivées *cis* et *trans*, conduit aux isoxazolidines attendues. L'expérience réalisée sur les cinnamates de méthyle et cinnamonitriles deutériés en α montre que l'orientation de l'addition est unique. La stéréochimie des isoxazolidines est établie à l'aide de la RMN et par voie chimique. Le C-benzoyl N-phénylnitrone donne dans tous les cas une seule isoxazolidine, alors que le C, N-diphénylnitrone conduit au mélange des isoxazolidines épimères. Ces résultats s'interprètent bien dans l'hypothèse de deux approches différentes du dipolarophile par le même dipôle.

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude de l'orientation de la cycloaddition 1.3 et de la stéréochimie de l'approche du dipolarophile par le dipôle, nous avons réalisé l'addition aux oléfines **1** des nitrones **2**.

Y—CH=CH—X

1

$X=Y=CO_2CH_3$
$X=CO_2CH_3$ ou CN; $Y=C_6H_5$

R(H)C=N(→O)C₆H₅ — $R(H)C=N(\rightarrow O)C_6H_5$

2

2 *a* $R=C_6H_5$ **2** *b* $R=C_6H_5CO$

1\. *a*. L'addition de **2** *a* sur le maléate de méthyle dans le benzène à l'ébullition conduit quantitativement au mélange des deux épimères **3** *a* et **4** *a* (10 % et 90 %); **2** *b* donne exclusivement **4** *b*. Avec l'anhydride maléique et **2** *a* on obtient **5** *a* (55 %) et **6** *a* (45 %); l'addition de **2** *b* conduit d'une manière univoque à **6** *b*. **5** *a* traité par $NaHCO_3$ mène uniquement à **3** *a* après estérification (CH_2N_2). De même, à partir de **6** *a* et **6** *b* on obtient respectivement **4** *a* et **4** *b*.

3 *a* :	$R=C_6H_5$,	$R'=H$
4 *a* :	$R=H$,	$R'=C_6H_5$
4 *b* :	$R=H$,	$R'=C_6H_5CO$
5 *a* :	$R=C_6H_5$,	$R'=H$
6 *a* :	$R=H$,	$R'=C_6H_5$
6 *b* :	$R=H$,	$R'=C_6H_5CO$

Les caractéristiques de RMN figurent au tableau suivant ($\delta.10^{-6}$/TMS, $CDCl_3$).

	$(CO_2CH_3)_4$	$(CO_2CH_3)_5$	H_4 (*)	H_3 (**)		H_5 (**)	J_{34} (Hz)		J_{45} (Hz)
3 *a*.......	3,06	3,69	4,05	4,80	ou	5,05	8,7	ou	7,1
4 *a*.......	3,60	3,63	3,79	4,99	ou	5,04	7,9	ou	8,1
5 *a*.......	–	–	3,91	4,60	ou	5,07	7,6	ou	8,9
6 *a*.......	–	–	3,96	5,39		5,07	1,2	(*trans*)	8,0 (*cis*)
4 *b*.......	3,49	3,55	4,30	5,68		5,05	6,0	(*trans*)	7,9 (*cis*)
6 *b*.......	–	–	4,70	6,08		5,10	0,6	(*trans*)	8,1 (*cis*)

(*) Double doublet; (**) doublet.

Les constantes de couplage de **6** *a* et **6** *b* ont des valeurs classiques. Les protons H_4 et H_5 étant nécessairement en *cis*, les faibles valeurs obtenues (1, 2 et 0,6 Hz) sont attribuables à J_{34} *trans*. Les protons H_3 et H_4 de **5** *a* sont donc en *cis*. La stéréochimie de **3** *a*, **4** *a* et **4** *b* se déduit de celle de **5** *a*, **6** *a* et **6** *b* dont ils résultent après ouverture du cycle anhydre et estérification. Bien que la *cis*-addition du nitrone ([1]) entraîne la connaissance de la configuration relative des carbones 4 et 5 on remarque la fragilité d'une attribution de structure fondée sur la discussion des valeurs de J. Ainsi contrairement à ce qui a été signalé ([2]) les protons H_3 et H_4 des composés **4** *b* et **6** *b* sont en *trans*.

b. Avec le fumarate de méthyle, **2** *a* donne **7** *a* (35 %) et **8** *a* (65 %); l'addition de **2** *b* conduit uniquement à **8** *b*.

7 *a* : R = C_6H_5

8 *a* : R = C_6H_5
8 *b* : R = C_6H_5CO

Les caractéristiques de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS, $CDCl_3$) figurent au tableau suivant :

	$(CO_2CH_3)_4$	$(CO_2CH_3)_5$	H_4	H_3		H_5	J_{34} (Hz)		J_{45} (Hz)
7 *a*.......	3,47	3,71	4,07	5,23	ou	5,05	7,8	ou	8,8
8 *a*.......	3,65	3,78	4,00	5,10	ou	4,77	4,8	ou	6,4
8 *b*.......	3,50	3,82	4,60	5,75		5,22	2,4	(*trans*)	5,2 (*trans*)

Les déplacements chimiques des esters en 4 sont en faveur de la stéréochimie proposée. En effet, dans les hétérocycles à cinq chaînons un ester en *cis* d'un phényle est blindé [([3]), ([4])] ceci est également vérifié pour **3** *a* et **4** *a*.

2. L'orientation unique de l'addition est montrée en étudiant la réaction de **2** *a* avec les cinnamates de méthyle et cinnamonitriles *cis* et *trans* α-deutériés. Les signaux des protons cycliques sont des singulets élargis ce qui implique qu'ils ne soient pas couplés. **2** *a* donne deux épimères et **2** *b* un seul. Les caractéristiques de RMN ($\delta . 10^{-6}$/TMS, $CDCl_3$) sont les suivantes :

$X = CO_2CH_3$	CO_2CH_3	H_4	H_3	H_5	J_{34} (Hz)	J_{45} (Hz)	% ([a])
9 *a*.........	3,52	3,61	5,41 ou	5,25	8,7 ou	6,7	>95
10 *a*.........	3,13	–	5,75 o	4,94	– ou	–	<5 ([b])
11 *a*.........	3,03	4,15	5,43 ou	5,20	5,1 ou	7,0	50
12 *a*.........	3,11	3,79	5,66 ou	5,00	8,4 ou	7,0	50
9 *b*.........	3,50	4,47	5,87	5,28	3,2 (*trans*)	7,7 (*trans*)	100
12 *b*.........	3,02	3,85	5,60	5,66	3,5 (*trans*)	5,6 (*cis*	100

([a]) Pourcentages relatifs des épimères.
([b]) Concentration trop faible pour une mesure précise de J.

$X = CO_2CH_3$ ou CN

9a $R = C_6H_5$ **9**b $R = C_6H_5CO$ **10**a $R = C_6H_5$

11a $R = C_6H_5$ **12**a $R = C_6H_5$ **12**b $R = C_6H_5CO$

La *cis*-addition de **2** *a* ou **2** *b* impose la configuration relative de C_4 et C_5. Traité par CH_3ONa, **11** *a* donne uniquement **9** *a*; et lorsque la réaction est réalisée dans CH_3OD, seul H_4 est remplacé par un atome de deutérium. CH_3ONa est sans action sur **9** *a*, **10** *a* et **12** *b*. Il en résulte que **11** *a* est le produit thermodynamiquement le moins stable (H_3, H_4 et H_5 en *cis*) et la stéréochimie des autres isoxazolidines en découle immédiatement. La comparaison des déplacements chimiques des esters en 4 confirme les structures **9** *a* et **10** *b*. Les valeurs faibles de J_{34} sont en faveur des structures **9** *b* et **12** *b*. Avec X = CN des résultats tout à fait comparables sont obtenus.

Conclusions. — 1° Le nitrone **2** *b* donne toujours uniquement l'isoxazolidine thermodynamiquement la plus stable (H_3 et H_4 en *trans*).

2° Avec les oléfines trans **2** *a* conduit d'une manière prépondérante à l'hétérocycle pour lequel H_3 et H_4 sont en *trans*.

La formation de deux épimères avec **2** *a* résulte de deux approches différentes du dipolarophile par le même nitrone de configuration *trans* **2** *a*. En effet, Huisgen et coll. ([5]) utilisant un nitrone de configuration bloquée obtiennent deux épimères et le calcul montre que $\Delta G^{\neq}$ (120°) = 27,5 kcal/mole pour l'isomérisation du nitrone ([6]), Avec les oléfines *trans*, l'examen des modèles montre que la formation des composés pour lesquels H_3 et H_4 sont en *trans* est stériquement favorisée. Les deux approches des oléfines *cis* sont possibles. Leur compétition peut être discutée en fonction des facteurs stériques et des interactions π. Ce dernier point fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

([1]) R. Huisgen, H. Seidl et I. Bruning, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 1102.
([2]) R. Huisgen, H. Hauck, H. Seidl et M. Burger, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 1117.
([3]) F. Texier, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1970.
([4]) J. Hamelin, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1968.
([5]) R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey et H. Seidl, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 736.
([6]) H. Hermann, R. Huisgen et H. Mader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1779.

M. J. : *Laboratoire de recherches de l'E. S. A., S.E.A.R.A., rue Fontenau, 49-Angers, Maine-et-Loire;*

J. H. : *Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,* B. P. n° 25 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des solvants mixtes sur la vitesse des réactions d'addition.* Note (*) de MM. **Jacques Guenzet**, **Alain Toumi**, et **Marcel Camps**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons tout d'abord étudié cinétiquement la réaction d'addition de l'acide acétique au cyclopentène. Cette réaction peut être considérée d'ordre 1 par rapport à l'alcène ($v = k_{exp}$ [alcène]), en utilisant CH_3-CO_2H comme solvant et $HClO_4$ comme acide catalyseur. Cela nous a permis d'examiner l'influence de l'adjonction de divers solvants S à l'acide acétique. Dans tous les cas, la fraction molaire des solvants mixtes ainsi obtenus, $CH_3-CO_2H + S$, est telle que la réaction puisse toujours être considérée comme étant d'ordre 1. A titre d'exemple, nous donnons les solvants S suivants : cyclohexane, nitrométhane, nitrobenzène, tétrachloroéthane, dioxanne-1.4.

L'influence des solvants a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1) à (4)]. Dans le cadre général de l'étude de l'influence des solvants mixtes sur la vitesse des réactions d'addition des acides carboxyliques aux alcènes nous avons pris comme réaction de base, l'addition de l'acide acétique au cyclopentène. Cette réaction, catalysée par les acides protoniques forts, comme nous l'avons montré antérieurement pour le cyclohexène (5), obéit au mécanisme suivant :

$$CH_3-CO_2H + HA \rightleftharpoons CH_3-CO_2H_2^{\oplus} + A^{\ominus} \quad (1)$$

$$\text{(alcène)} + {}^{\oplus}H_2CO_2-CH_3 \xrightarrow{k_1} \text{(carbocation, H, }\oplus\text{)} + CH_3-CO_2H \quad (2)$$

$$\text{(alcène)} + HA \xrightarrow{k_2} \text{(carbocation, H, }\oplus\text{)} + A^{\ominus} \quad (3)$$

$$\text{(carbocation, H, }\oplus\text{)} + CH_3-CO_2H \xrightarrow{k_3} \text{(H)}-O-C(=O)CH_3 \quad (4)$$

(2) et (3) sont les étapes cinétiques : il y a transfert lent du proton.

Le solvant étant l'acide acétique et la concentration en acide protonique fort, $HClO_4$, étant maintenue constante, il nous a été possible de montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au cyclopentène. Toutefois la réaction est équilibrée mais très déplacée vers la formation de l'ester correspondant, résultats que nous retrouvons dans le tableau I.

Constante de la réaction équilibrée et d'ordre 1 en sens direct et inverse : k'_{exp}.

Constante cinétique de la réaction d'ordre 1 en sens direct : k_{exp}.

TABLEAU I

Vérification de l'ordre 1 par rapport au cyclopentène.

Solvant : $CH_3—CO_2H$; Catalyseur : $HClO_4$; $t = 45°C$

$(HClO_4)$ (M.l⁻¹)............	0,152	0,155	0,160
(⬠) (M.l^{-1}).........	0,832	0,520	0,260
$k_{exp}\,10^5$ (s^{-1})................	11,5	12,5	13,6
$k'_{exp}\,10^5$ (s^{-1})................	12,2	13	14,5

Il y a bon accord entre k_{exp} et k'_{exp} ($\Delta k/k \leqq 5\,\%$), lorsque nous utilisons la relation $v = k_{exp}$ (⬠), jusqu'à un avancement réactionnel de 60 %.

La réaction a aussi été catalysée par H_2SO_4. Dans ce cas, de trop fortes concentrations en acide sont nécessaires (*cf.* tableau II).

TABLEAU II

Comparaison de l'action catalytique de H_2SO_4 *et* $HClO_4$.

Solvant : $CH_3—CO_2H$; (⬠) = 0,520 M.l⁻¹ ; $t = 45°C$

$(HClO_4)$ (M.l⁻¹)	k_{HClO_4} (s^{-1})	(H_2SO_4) (M.l⁻¹)	$k_{H_2SO_4}$ (s^{-1})
0,155	13.10^{-5}	0,93	13.10^{-5}

Ceci nous a conduits à choisir $HClO_4$ comme catalyseur pour l'étude de l'influence des solvants mixtes. En conséquence, nous avons examiné l'influence de la concentration en $HClO_4$ sur k_{exp}, l'acide acétique étant toujours solvant (*cf.* tableau III).

TABLEAU III

Influence de la concentration en $HClO_4$ *sur* k_{exp}.

Solvant : $CH_3—CO_2H$; (⬠) = 0,520 M.l⁻¹; $t = 45°C$

$(HClO_4)$ (M.l⁻¹)...........	0,065	0,097	0,155	0,215	0,288
$k_{exp}\,10^5$ (s^{-1})..............	4,1	6,6	12,5	20	28,3

Nous donnons dans les tableaux IV, V, VI et VII les résultats pour lesquels le solvant mixte est respectivement :

$CH_3—CO_2H + C_6H_5—NO_2$, $CH_3—CO_2H + CH_3—NO_2$,
$CH_3—CO_2H + CHCl_2—CHCl_2$ et $CH_3—CO_2H$ + dioxanne-1.4.

Pour simplifier les expériences, nous avons opéré à fractions molaire fixe en cyclopentène et $HClO_4$, et à fraction molaire variable en $CH_3—CO_2H$ et solvant S. Dans tous les cas, la fraction molaire de $CH_3—CO_2H$ du solvant mixte est maintenue telle que la réaction puisse toujours être considérée comme dégénérée par rapport à $CH_3—CO_2H$.

Dans les tableaux qui suivent, N_X représente la fraction molaire initiale en X, k_{exp}, la constante cinétique expérimentale d'ordre 1 et k_2, la constante cinétique rapportée à une fraction molaire unitaire en $CH_3—CO_2H$.

TABLEAU IV

Influence de $C_6H_5—NO_2$ *sur la constante de vitesse.*

Catalyseur : $HClO_4$; $N_{HClO_4} = 0{,}066$; $N_{Cyclopentène} = 0{,}038$; $t = 45°C$

$N_{CH_3—CO_2H}$	0,955	0,90	0,85	0,75	0,609	0,50
$N_{C_6H_5—NO_2}$	0	0,055	0,105	0,205	0,344	0,48
$k_{exp}\,10^5$ (s^{-1})	7	8,3	8,3	8,4	10,8	15,3
$k_2\,10^5$ (s^{-1})	7,3	9,4	10	11,4	17,5	30,5

TABLEAU V

Influence de $CH_3—NO_2$ *sur la constante de vitesse.*

Catalyseur : $HClO_4$; $N_{HClO_4} = 0{,}066$; $N_{Cyclopentène} = 0{,}038$; $t = 45°C$

$N_{CH_3—CO_2H}$	0,955	0,85	0,75	0,603	0,50	0,35
$N_{CH_3NO_2}$	0	0,105	0,205	0,344	0,48	0,63
$k_{exp}\,10^5$ (s^{-1})	7	8,6	10,5	14,4	21	32,2
$k_2\,10^5$ (s^{-1})	7,3	10	14	23,6	42,2	92

TABLEAU VI

Influence de $CHCl_2—CHCl_2$ *sur la constante de vitesse.*

Catalyseur : $HClO_4$; $N_{HClO_4} = 0{,}066$; $N_{Cyclopentène} = 0{,}038$; $t = 45°C$

$N_{CH_3—CO_2H}$	0,955	0,85	0,75	0,609	0,50
$N_{Dioxane\text{-}1.4}$	0	0,105	0,205	0,344	0,48
$k_{exp}\,10_5$ (s^{-1})	7	10	12,2	15	19,4
$k_2\,10^5$ (s^{-1})	7,3	11,4	16,4	24,7	40

TABLEAU VII

Influence du dioxanne-1.4 sur la constante de vitesse.

Catalyseur : $HClO_4$; $N_{HClO_4} = 0{,}066$; $N_{Cyclopentène} = 0{,}038$; $t = 45°C$

$N_{CH_3—CO_2H}$	0,955	0,93	0,90	0,75	0,586	0,54	0,50
$N_{CH\text{-}Cl_2CH\text{-}Cl_2}$	0	0,028	0,054	0,205	0,35	0,42	0,48
$k_{exp}\,10^5$ (s^{-1})	7	6,4	5,5	4,4	4,5	4,4	4,2
$k_2\,10^5$ (s^{-1})	7,3	6,7	6,1	5,6	7,6	8,1	8,4

Il intervient un effet de dilution avec le cyclohexane. Le domaine de mesure est très restreint car il apparaît une démixion pour $N_{CH_3—CO_2H} < 0{,}85$. On trouve alors : $k_{exp} = 6{,}4.10^{-5}\ s^{-1}$ et $k_2 = 7{,}6.10^{-5}\ s^{-1}$.

Parmi les solvants qui accélèrent la réaction, le nitrométhane est le plus efficace (k_2 est multiplié par 12 : *cf.* tableau V).

En ce qui concerne les solvants qui ralentissent la réaction, le dioxanne-1.4 présente un intérêt particulier. Il se manifeste, dans ce cas, un effet inhibiteur faible, au fur et à mesure que la fraction molaire en éther augmente. Cet effet passe par un maximum pour $N_{\text{dioxanne-1.4}} \simeq 0{,}15$. Nous nous proposons de faire varier N_{HClO_4} afin d'étudier ce phénomène que l'on retrouve plus accentué avec le THF. Nous pensons pouvoir mettre en évidence les effets dus à l'association $HClO_4$-dioxanne-1.4 et CH_3-CO_2H-dioxanne-1.4.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) P. S. Radhakrishnamurti et P. C. Patro, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5503; P. S. Radhakrishnamurti et P. C. Patro, *Indian Chem. Soc.*, 46, 1969, p. 903.

(2) D. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2039; D. D. Roberts, *Ibid.*, 30, 1965, p. 3517; D. D. Roberts, *Ibid.*, 1966, p. 4037.

(3) D. Decroocq, *Ind. Chim. Belge*, 35, 1970, p. 505.

(4) C. D. Ritchie, *Solvent effects on acid-base reactions*, American Chemical Society, Minneapolis, Meeting, 13-18 avril 1969.

(5) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 671; R. Corriu et J. Guenzet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 45.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran Es Senia,
République algérienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de transposition des hydrates de diaryl-1.3 propanetriones-1.2.3 en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Gérard Schmitt** et **Bernard Laude**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du chlorure d'aluminium en solution éthérée anhydre sur l'hydrate de diphénylpropanetrione conduit à la benzoïne avec perte de dioxyde de carbone. Cette réaction est étendue à plusieurs diarylpropanetriones dissymétriques. Un mécanisme faisant appel à une transposition de type 1,2 est proposé.

Lorsqu'à une solution éthérée anhydre d'hydrate de la diphényl-1.3 propanetrione on ajoute une solution éthérée anhydre de chlorure d'aluminium on observe la démixion d'une huile brun-rouge, démixtion accompagnée d'un dégagement de dioxyde de carbone. Après abandon pendant une dizaine d'heures à température ordinaire, on hydrolyse à l'aide d'HCl 6 N, sépare, sèche la fraction éthérée, chasse l'éther et recueille de la benzoïne avec un rendement de 80 %.

$$C_6H_5—CO—\underset{OH}{\overset{OH}{C}}—CO—C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} CO_2\nearrow + C_6H_5—CHOH—CO—C_6H_5.$$

Cette réaction avait déjà été signalée par Roberts et coll. [1]. Ces auteurs, en utilisant des molécules marquées, avaient montré que le carbone du CO_2 formé provenait du carbone central de l'hydrate de la tricétone. En vue d'une étude plus systématique de la réaction de décarboxylation de l'hydrate, nous avons préparé plusieurs diaryl-1.3 propanetriones-1.2.3 différemment substituées sur les noyaux aromatiques.

La synthèse de ces composés s'effectue toujours à partir d'un diaroyl-méthane dont on oxyde le méthylène médian, soit par les vapeurs nitreuses [2], soit par le brome [3], soit par le DMSO [4].

Les hydrates des différentes tricétones ainsi préparées ont été soumis à l'action du chlorure d'aluminium en milieu éthéré. On observe toujours le phénomène décrit en début d'exposé et la formation d'une benzoïne. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau I.

Les benzoïnes obtenues ont été identifiées par comparaison avec les benzoïnes préparées par la méthode suivante [5] :

$$Ar—C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow O\end{matrix} + KCN \rightarrow Ar—CHOH—CN,$$

$$Ar—CHOH—CN + Ar'MgBr \rightarrow Ar—CHOH—\overset{Ar'}{\overset{|}{C}}=N—MgBr \xrightarrow{H_2O} Ar—CHOH—CO—Ar'.$$

TABLEAU I

Hydrate de tricétone	Produit réactionnel	Rdt %
$C_6H_5-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_5$	$C_6H_5-CO-CHOH-C_6H_5$	80
$C_6H_5-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_4-Cl$ (p)	$C_6H_5-CO-CHOH-C_6H_4-Cl$ (p)	80
$C_6H_5-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_4-Cl$ (m)	$C_6H_5-CO-CHOH-C_6H_4-Cl$ (m)	70
$C_6H_5-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_4-OCH_3$ (p)	$C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_4-OCH_3$ (p)	50
$C_6H_5-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_4-CH_3$ (p)	$C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_4-CH_3$ (p) + $CH_3-C_6H_4-CHOH-CO-C_6H_5$ (p)	80 (*)
$C_6H_5-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_4-NO_2$ (m)	$C_6H_5-CO-CHOH-C_6H_4-NO_2$ (m)	80

(*) Au total.

Ce processus ayant échoué pour la préparation de la nitro-3′ benzoïne, celle-ci a été synthétisée par une autre méthode dont les étapes sont les suivantes :

$$m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CHO} \xrightarrow[80\ \%]{\text{(Cannizarro)}} m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{OH}(+m\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-) \quad [(^6), (^7)],$$

$$m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{OH} \xrightarrow[95\ \%]{(\text{SOCl}_2)} m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{Cl} \quad (\text{F } 46\text{-}47^\circ),$$

$$m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[45\ \%]{(\text{KCN puis H}_2\text{O})} m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—COOH} \quad (\text{F } 117^\circ)\ (^8),$$

$$m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—COOH} \xrightarrow[100\ \%]{(\text{SOCl}_2)} m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—COCl} \quad (\text{F } 75, 77^\circ),$$

$$m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—COCl} \xrightarrow[70\ \%]{(\text{C}_6\text{H}_6\ (\text{AlCl}_3))} m\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5 \quad (\text{F } 83^\circ),$$

$$m\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{(\text{Br}_2)} m\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHBr-CO-C}_6\text{H}_5$$

$$\xrightarrow[20\ \%]{(\text{H}_2\text{O})} m\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHOH-CO-C}_6\text{H}_5 \quad (\text{F } 119^\circ)\ (^9).$$

Ces résultats et les travaux antérieurs de Roberts et coll. [1] nous permettent de proposer un mécanisme réactionnel dont les étapes sont rassemblées dans le tableau II.

L'hydrate de tricétone donne avec $AlCl_3$ un complexe de coordination mettant en jeu l'un ou l'autre des groupes carbonyle. La proportion relative dépend des constantes d'équilibre K_1 et K_2. Cette coordination

TABLEAU II

HO OH Ar C Ar C C O O AlCl3 (K1)

HO OH Ar C Ar' C C O O AlCl3 (K2)

Ar—C=C(O—H)(O—H), O, ⊖AlCl3 + ⊕C(=O)—Ar'

Ar—C⊕(=O) + (H—O)(H—O)C=C—Ar', O, ⊖AlCl3

k2 / k1

Ar'—C=O, Ar—C—C⊕(O—H)(O—H), O, ⊖AlCl3

O=C—Ar, (H—O)(H—O⊕)C—C—Ar', O, ⊖AlCl3

-CO2

Ar'—C(=O)—CH(OH)—Ar

Ar—CH(OH)—C(=O)—Ar

est suivie d'une transposition de type 1, 2 d'un des deux groupes aroyle sous forme de cation et perte de dioxyde de carbone de l'acide β-cétonique intermédiaire.

Selon le groupe aroyle qui migre on obtient l'une ou l'autre des benzoïnes. La migration relative de l'un ou l'autre des deux groupes aroyles dépend de k_1 et k_2 constantes des vitesses de migration, constantes liées à la stabilité du carbocation aroyle intermédiaire. Le cours de la réaction dépend donc du rapport $(K_1 . k_2)/(K_2 . k_1)$ et il est clair qu'on a affaire à deux étapes concurrentes.

Les résultats regroupés dans le tableau I semblent confirmer cette interprétation. De plus, ils montrent que l'aptitude migratrice (stabilité du carbocation aroyle) doit l'emporter sur la coordination.

Ainsi,

$H_3C—O—C_6H_4—CO^{\oplus}$

migre plus vite que $C_6H_5-CO^{\oplus}$, $C_6H_5-CO^{\oplus}$ plus rapidement que

$$Cl-C_6H_4-CO^{\oplus}, \quad (O_2N)C_6H_4-CO^{\oplus} \quad \text{et} \quad (Cl)C_6H_4-CO^{\oplus}$$

Par contre, la concurrence entre la coordination et la migration à partir de

$$H_3C-C_6H_4-CO-C(OH)_2-CO-C_6H_5$$

est telle qu'on obtient un mélange des deux benzoïnes possibles.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) J. D. Roberts, D. R. Smith et C. C. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 618-625.
(2) H. Wieland et S. Bloch, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 1524-1536.
(3) L. A. Bigelow et R. S. Hanslick, *Organic Syntheses*, Coll. vol. 11 (John Wiley and Sons, Inc., New-York, N. Y.), 1944, p. 224.
(4) H. Dahn, Communication privée.
(5) Asahira et Terasaka, *J. Pharm. Soc. Japan*, 494, 1923, p. 219-229; *C. A.*, 17, 1923, p. 3028.
(6) P. Becker, *Chem. Ber.*, 15, 1882, p. 2090.
(7) L. Thorp et E. A. Wildman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 373.
(8) S. Gabriel et O. Borgman, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 2064.
(9) L. W. Kendrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4057-4075.

Laboratoire de Chimie organique,
1er *cycle,*
Université de Besançon,
route de Gray, 25-*La Bouloie,*
Doubs.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectroscopique de l'anhydride perchlorique anhydre.*

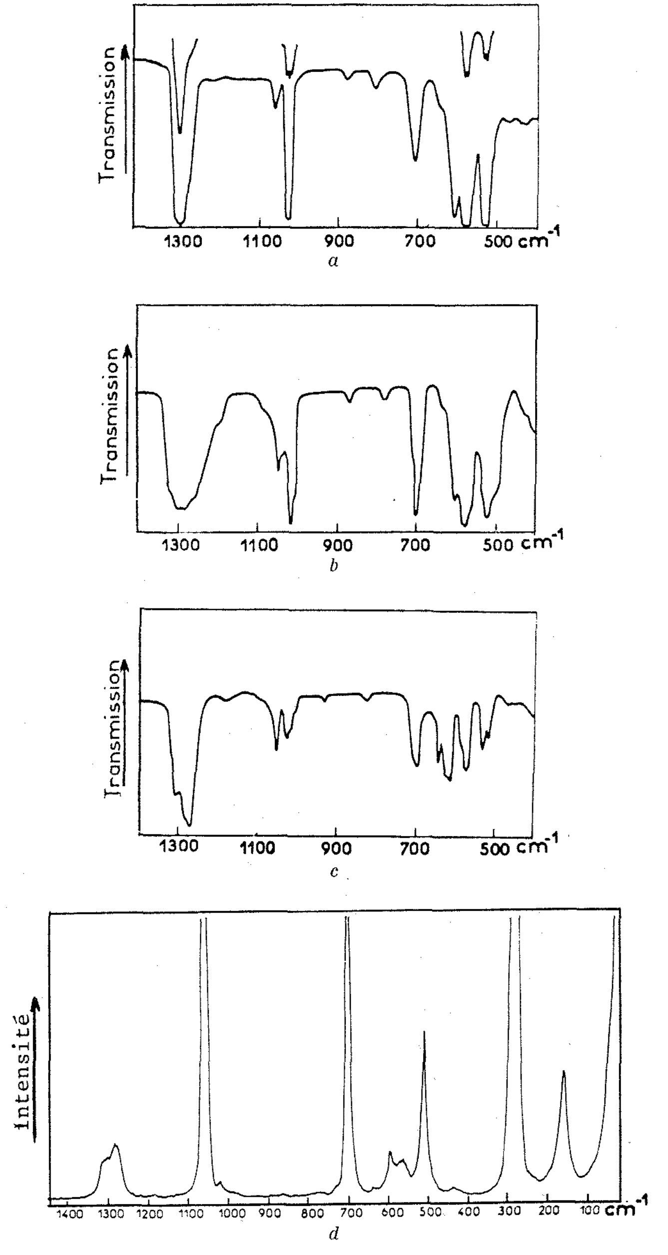
Note (*) de MM. **André C. Pavia**, **Jacques Rozière** et Mme **Jacqueline Potier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres infrarouges de Cl_2O_7, vapeur, liquide et solide et Raman à l'état liquide sont donnés. Un ensemble d'attribution à partir des vibrations de groupes est proposé de 1500 à 400 cm^{-1} en infrarouge et de 1500 à 50 cm^{-1} en Raman.

Pendant longtemps, peu de choses ont été connues sur la structure de Cl_2O_7, en dehors d'une attribution partielle des vibrations de la molécule par spectroscopie Raman de ses solutions dans CCl_4 ([1]). Il faut attendre 1962 pour noter un travail de Savoie et Giguère ([2]) sur des spectres infrarouges de Cl_2O_7 vapeur et solide. Ils proposent une attribution complète pour les différentes vibrations de Cl_2O_7 sur la base de symétrie C_{2v}. En 1965, par diffraction électronique, Beagley ([3]) conclut à une symétrie C_2, tout en ne rejetant pas C_{2v}. La recherche des interactions $HClO_4$-Cl_2O_7 a conduit l'un d'entre nous ([4]) à redéterminer les spectres infrarouges de l'anhydride gazeux et solide (— 180°C) et à donner le premier spectre infrarouge de Cl_2O_7 liquide. Plus récemment au laboratoire a été déterminé le spectre Raman de Cl_2O_7 liquide ([5]). Peu de temps après, Witt et coll. ([6]) ont donné les attributions des vibrations du squelette de Cl_2O_7 à partir de son spectre Raman à l'état liquide.

Le but de cette Note est de rassembler les différents résultats obtenus en infrarouge et Raman au laboratoire, et de proposer en outre des attributions cohérentes. Celles-ci proviennent de mesures de polarisation en Raman et d'un calcul en coordonnées normales avec un champ de valence approché, lequel a permis de préciser les coordonnées contribuant à chaque vibration. Ces attributions rendent compte des spectres infrarouges de Cl_2O_7 dans ses trois états de 1500 à 400 cm^{-1}.

Résultats expérimentaux. — Les spectres infrarouge et Raman de Cl_2O_7 sont représentés sur la figure; leur très grande ressemblance montre à quel point la perturbation est faible lorsqu'on passe d'un état à l'autre. Notons la concordance des résultats de ce travail avec ([2]) et ([6]). Quelques bandes supplémentaires apparaissent néanmoins dans les spectres infrarouges du liquide et de la vapeur.



a : spectre infrarouge Cl_2O_7 vapeur, *b* : spectre infrarouge Cl_2O_7 liquide (25°C),
c : spectre infrarouge Cl_2O_7 solide (— 180°C), *d* : spectre Raman Cl_2O_7 liquide (25°C),

TABLEAU

Fréquences infrarouge et Raman et attributions

Infrarouge			Raman		
Vapeur	Liquide	Solide	Liquide	Attributions	
	1320 ép	1310 ép	1310 PP		A_1
1302 TF	1300 TF	1290 TF	1300 dP	$\nu_{as} ClO_3$	A_2, B_2
1298 TF	1290 TF	1270 ép			
1280 ép	1260 ép	1260 TF	1280 dP		B_1
1200 tf	1200 tf	1185 tf		2×605	
	1090 ép	1090 ép			
1060 m	1060 F	1055 F	1060 P	$\nu_s ClO_3$	A_1
1030 TF					
1025 TF	1020 F	1030 F	1025 dP	$\nu_s ClO_3$ et ν_{as} Cl—O—Cl	B_1
1020 TF	1015 ép	1020 ép			
		1005 ép			
880 f	875 m			2×440	
800 m	785 m	820 f	775 P?	ν_{as} Cl—O—Cl et $\delta_s ClO_3$	B_1
720 ép	705 ép	700 ép			
710 F	700 F	695 m	700 P	ν_s Cl—O—Cl et $\delta_s ClO_3$	A_1
635 ép	640 ép		595 dP	$\delta_{as} ClO_3$ et $\delta_s ClO_3$	A_1
605 F	605 F	610 TF		$\delta_{as} ClO_3$ et $\rho \perp ClO_3$	B_2
579 TF	580 TF	585 ép			
575 TF	570 TF	575 TF	565 dP	$\delta_{as} ClO_3$	A_2, B_1
	550 ép	570 ép			
532 TF	525 ép	535 F			
530 TF	515 TF	520 F	510 P	$\delta_s ClO_3$	A_1
527 TF	500 ép	505 ép		$\delta_{as} ClO_3 + \delta_s ClO_3$	B_1
485 tf					
455 tf					
440 tf	430 tf	445 tf	440 dP	$\rho \perp ClO_3$ et $\delta_{as} ClO_3$	B_2
430 tf					
			285 dP	$\rho \perp ClO_3$	A_2
				$\rho \parallel ClO_3$	B_1
			273 P	$\rho \parallel ClO_3$ et ν_s Cl—O—Cl	A_1
			165 P	δ Cl—O—Cl et $\rho \parallel ClO_3$	A_1

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible; ép, épaulement; P, polarisé; PP, partiellement polarisé; dP, dépolarisé.

STRUCTURE ET MODE DE VIBRATION. — On serait conduit en se basant sur les données structurales ([3]) à utiliser un modèle de symétrie C_2 où les groupes ClO_3 sont éclipsés d'un angle de 15°; cependant, les amplitudes de vibration observées étant assez grandes, Beagley a suggéré que la molécule peut se distordre à travers une barrière de potentiel faible et atteindre la symétrie C_{2v}. Ceci conduit à choisir ce dernier modèle et nos

attributions sont faites suivant les coordonnées de groupes suivantes : vibrations de valence des groupes ClO_3 (ν_{as} et ν_s ClO_3), déformations (δ_{as} et δ_s ClO_3), rotations dans le plan ($\rho \parallel ClO_3$), balancements ($\rho \perp ClO_3$) des groupes ClO_3.

Il faut introduire également les vibrations de valence du pont Cl—O—Cl (ν_{as} et ν_s Cl—O—Cl), sa déformation (δCl—O—Cl) et les torsions de la molécule.

Discussion. — Dans le tableau sont rassemblées les diverses attributions. Les vibrations des groupes terminaux sont proches de celles de l'acide perchlorique [(2), (4)], ce qui est attendu pour des liaisons Cl—O très voisines. Les mesures de polarisation permettent d'attribuer à 700 cm^{-1} la vibration ν_s du pont. A l'aide des relations empiriques de Robinson (7), on a calculé une valeur théorique de ν_{as} proche de 775 cm^{-1}. Les points les plus délicats concernaient les raies à 165, 273 et 285 cm^{-1}. Un calcul en coordonnées de groupe du type de celui utilisé par Forel et coll. (9), pour des molécules du type $CH_3—X—CH_3$ a permis de retrouver toutes les attributions de ce tableau et conduit à attribuer 165 cm^{-1} à δ du pont en accord avec la polarisation, ceci en désaccord avec (2) et (8) et en accord avec (6). A la différence de (6), 285 et 273 cm^{-1} ont été respectivement attribués à $\rho \perp$ et $\rho \parallel$ de ClO_3, le recouvrement de ces deux raies rendant le degré de polarisation incertain. Ce travail dans son ensemble confirme celui de Witt et coll. (6).

Mlle M. T. Forel et M. Derouault du laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux ont permis l'utilisation de leur programme et l'un d'entre nous a discuté avec eux. Avec également M. Mascherpa et M. Chemouni nous avons eu de fructueuses discussions.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) R. Fonteyne, *Naturw. Tijdschr. (Ghert)*, 20, 1938, p. 112.
(2) R. Savoie et P. A. Giguère, *Canad. J. Chem.*, 40, 1962, p. 991.
(3) B. Beagley, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 1821.
(4) A. C. Pavia, *Rev. Chim. Min.*, 7, 1970, p. 471.
(5) J. C. Maupetit, *Thèse*, Montpellier, 1970.
(6) J. D. Witt et R. M. Hammaker, *Chem. Comm.*, 1970, p. 667.
(7) E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 3021.
(8) B. Beagley, A. H. Clark et D. W. J. Cruckshank, *Chem. Com.*, 1966, p. 458.
(9) P. Labarbe, M. T. Forel et G. Bessis, *Spectr. Chim. Act.*, 24 A, 1968, p. 2165.

Laboratoire des Acides minéraux associé au C. N. R. S. nº 79,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la décomposition du carbonate de calcium à température régulièrement croissante dans le vide entretenu.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

1. Étude expérimentale. — La décomposition du carbonate de calcium dans une enceinte, dont la température croît linéairement en fonction du temps, a été étudiée en mettant en œuvre les méthodes déjà utilisées pour les décompositions effectuées dans une enceinte isotherme [(1), (2)]. Des cubes de marbre blanc pur à 99,8 %, de masse $m_0 = 18{,}434$ g et d'arête $2\,a_0 = 19{,}05$ mm, ont été soumis à la pyrolyse dans le vide entretenu soit dans une thermobalance, soit dans un appareillage destiné à la mesure de la température interne en divers points de l'échantillon. La vitesse de chauffage de l'enceinte est égale à 78,5°C/h.

Sur la figure, la courbe A représente les variations de la fraction non décomposée x en fonction de la variable sans dimension τ, rapport du temps t à la durée totale t_F de la réaction. Les courbes B et C représentent respectivement les variations linéaires de la température de l'enceinte et les variations de la température θ_d sur le plan de décomposition en fonction de τ. Les points expérimentaux de la courbe C ont été obtenus à partir de la mesure des températures internes en plusieurs points de quatre cubes identiques. Pour les valeurs de τ comprises entre 0,5 et 1, ces points expérimentaux se répartissent sur une courbe qui peut être représentée à l'aide d'un polynôme empirique de τ, de degré 6, obtenu par la méthode des moindres carrés : au seuil de probabilité de 0,05, l'intervalle de confiance avec lequel θ_d est ainsi déterminé vaut $\pm$ 6°C. Pour les valeurs de τ comprises entre 0 et 0,5, les variations de θ_d sont, en première approximation, celles qui sont enregistrées par le thermocouple placé le plus près possible de la surface externe de l'échantillon : dans le cas présent, ce thermocouple est situé à 0,95 mm de cette surface.

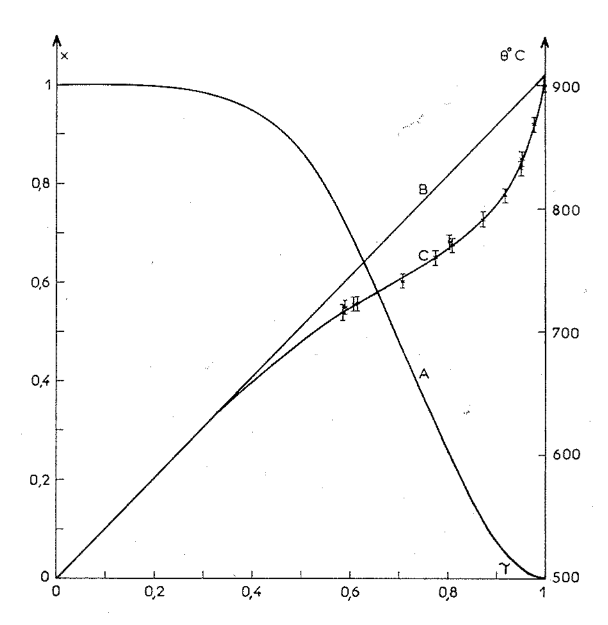
Ces courbes montrent que :

— la décomposition du carbonate de calcium dans le vide entretenu commence dès 500°C;

— la température sur l'interface de décomposition s'écarte notablement de celle de l'enceinte dès que la vitesse de décomposition devient importante;

— la température sur l'interface de décomposition rejoint celle de l'enceinte à l'instant final de la pyrolyse.

2. Mécanisme de décomposition. — Nous avons montré [(2), (3)] que dans le vide entretenu, la décomposition du carbonate de calcium réalisée en enceinte isotherme était principalement régie par le transfert de chaleur de la surface externe de l'échantillon vers l'interface de décompo-



Variations de la fraction non décomposée x (courbe A), de la température de l'enceinte (courbe B) et de la température θ_d sur l'interface de décomposition (courbe C) en fonction de τ.

sition et que la vitesse v de la pyrolyse était donnée par l'équation

$$\log v = A_1 + \frac{2}{3}\log x - \frac{E_1}{4{,}576\ T_d}, \tag{1}$$

dans laquelle E_1 désigne l'énergie d'activation apparente, A_1 le coefficient de la loi d'Arrhénius et T_d la température absolue sur l'interface de décomposition.

Les grandeurs E_1 et $\log A_1$ sont des fonctions du second degré de τ (3). Or les variables x et τ sont reliées par l'équation

$$1 - \sqrt[3]{x} = \sum_{i=1}^{5} \alpha'_i\ \tau^i, \tag{2}$$

de sorte que $\log A_1$ et E_1 peuvent être exprimés en fonction de x.

TABLEAU

x	T_d(K)	E_1 (cal)	log A_1	$\log\left(\frac{v}{x^{\frac{2}{3}}}\right)_{\text{calc}}$	$\log\left(\frac{v}{x^{\frac{2}{3}}}\right)_{\text{expér}}$
0,9995........	812	49 475	10,162	$\bar{4}$,847	$\bar{4}$,875
0,999.........	819	49 478	10,162	$\bar{4}$,960	$\bar{4}$,960
0,998.........	840	49 480	10,163	$\bar{3}$,290	$\bar{3}$,298
0,996.........	859	49 490	10,164	$\bar{3}$,573	$\bar{3}$,544
0,993.........	874	49 503	10,166	$\bar{3}$,788	$\bar{3}$,775
0,990.........	883,5	49 516	10,167	$\bar{3}$,920	$\bar{3}$,908
0,975.........	912	49 581	10,176	$\bar{2}$,296	$\bar{2}$,270
0,95..........	932	49 710	10,195	$\bar{2}$,551	$\bar{2}$,552
0,90..........	955	49 945	10,229	$\bar{2}$,800	$\bar{2}$,832
0,85..........	969	50 236	10,270	$\bar{2}$,941	$\bar{2}$,966
0,80..........	979	50 508	10,316	$\bar{1}$,042	$\bar{1}$,065
0,70..........	992	51 154	10,418	$\bar{1}$,151	$\bar{1}$,161
0,60..........	1004	51 818	10,527	$\bar{1}$,248	$\bar{1}$,257
0,50..........	1015,5	52 480	10,633	$\bar{1}$,339	$\bar{1}$,336
0,40..........	1025,5	53 041	10,714	$\bar{1}$,411	$\bar{1}$,410
0,27..........	1039,5	53 339	10,722	$\bar{1}$,508	$\bar{1}$,505
0,24..........	1043	53 269	10,692	$\bar{1}$,531	$\bar{1}$,527
0,20..........	1048,5	53 036	10,622	$\bar{1}$,568	$\bar{1}$,555
0,15..........	1056,5	52 411	10,460	1,619	$\bar{1}$,621
0,10..........	1067,5	51 141	10,155	$\bar{1}$,686	$\bar{1}$,680
0,075.........	1075	50 071	9,907	$\bar{1}$,728	$\bar{1}$,716
0,050.........	1086	48 460	9,541	$\bar{1}$,790	$\bar{1}$,770
0,025.........	1104	45 728	8,933	$\bar{1}$,881	$\bar{1}$,849
0,010.........	1122	42 607	8,250	$\bar{1}$,951	$\bar{1}$,937
0,005.........	1135	40 278	7,844	0,0027	$\bar{1}$,993

Nous avons pu représenter de façon simple les variations de log A_1 et de E_1 en fonction de $1 - \sqrt[3]{x}$ par les polynômes empiriques suivants :

(3) $$E_1 = E'_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i (1 - \sqrt[3]{x})^i,$$

(4) $$\log A_1 = \log A'_0 + \sum_{i=1}^{4} (1 - \sqrt[3]{x})^i.$$

Les coefficients de ces deux polynômes, calculés par la méthode des moindres carrés, valent respectivement : $E'_0 = 49\,470$, $\beta_1 = 1{,}266.10^4$, $\beta_2 = 3{,}462.10^4$, $\beta_3 = -1{,}387.10^5$, $\beta_4 = 7{,}622.10^4$, $\log A'_0 = 10{,}161$, $\beta'_1 = 1{,}706$, $\beta'_2 = 8{,}450$, $\beta'_3 = -30{,}918$ et $\beta'_4 = 17{,}100$. Les intervalles de confiance avec lesquels E_1 et log A_1 peuvent être calculés au moyen des

équations (3) et (4) valent respectivement $\pm$ 1065 cal et $\pm$ 0,222 au seuil de probabilité de 0,05.

Pour différentes valeurs de x de la pyrolyse effectuée à température croissante, nous avons calculé les valeurs correspondantes de log $(v/x^{2/3})$ à partir de l'équation (1) dont les termes E_1 et log A_1 sont obtenus à partir des équations (3) et (4) et T_d à partir de la courbe C de la figure 1. Le tableau donne T_d, E_1, log A_1, log $(v/x^{2/3})$ calculé et log $(v/x^{2/3})$ expérimental, v étant exprimé en grammes de carbonate décomposé par minute.

Quel que soit x, les valeurs calculées et expérimentales de log $(v/x^{2/3})$ sont très voisines. L'équation de régression linéaire de log $(v/x^{2/3})$ calculé par rapport à log $(v/x^{2/3})$ expérimental est

$$\log\left(\frac{v}{x^{\frac{2}{3}}}\right)_{\text{calc}} = 1{,}000\,40 \log\left(\frac{v}{x^{\frac{2}{3}}}\right)_{\text{expér}}.$$

L'intervalle de confiance de la pente vaut $\pm$ 0,00644 au seuil de probabilité de 0,05. La probabilité pour que cette pente ait une valeur égale à 1,0000 est de 0,90.

Le mécanisme de la décomposition du carbonate de calcium à température régulièrement croissante est donc identique à celui qui est observé dans une enceinte maintenue à température constante, tout au moins pour les échantillons de même masse et si celle-ci est assez importante.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) J. P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 652.
(2) J. P. Auffredic, *Thèse*, Rennes, 1968.
(3) J. P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 178.

Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions moléculaires entre l'hexafluorobenzène et différentes bases aromatiques*. Note (*) de MM. **André Barlatier**, **Roger Meyer** et **Émile-Jean Vincent**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude des mélanges ternaires : hexafluorobenzène, N, N-diméthyltoluidine (ortho, méta et para)-hexane en spectrométrie ultraviolette montre la présence d'une nouvelle bande d'absorption.

Cette bande d'absorption peut être attribuée à un complexe par transfert de charge. Les constantes d'association ont été calculées à quatre températures, on en a déduit les enthalpies de formation des différents complexes.

Conditions expérimentales. — Les produits utilisés sont purifiés chimiquement selon les méthodes classiques; puis rectifiés sur une colonne à bande tournante.

Ils sont conservés à l'abri de la lumière sous atmosphère inerte et sèche.

Les spectres ont été réalisés avec un spectromètre « Cary 14 » équipé de cuves d'absorption en quartz d'une épaisseur de 0,1 cm et thermo-régularisé aux températures désirées avec une précision de $\pm$ 0,1°C.

Pour chaque système ternaire étudié, la concentration en amine étant maintenue constante, on additionne des quantités croissantes d'hexafluorobenzène. Pour obtenir des résultats significatifs, il est nécessaire d'opérer avec des mélanges dont les concentrations en accepteur sont très différentes, comme l'a préconisé Deranleau (2) dans son étude critique sur l'évaluation des constantes d'association.

Lorsqu'on étudie les spectres de ces mélanges ternaires on constate la présence d'une nouvelle bande d'absorption dont le maximum se situe dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 350 et 290 nm suivant la nature de la base utilisée comme donneur. L'intensité de cette bande d'absorption augmente notablement si on diminue la température ou si on accroît la concentration en amine.

Résultats. Discussions. — Le pouvoir accepteur d'électrons de l'hexafluorobenzène a été démontré par de nombreux auteurs [(1), (3), (4)]. Beaumont et Davis (5) ayant signalé la possibilité d'une interaction par transfert de charge entre le dérivé halogéné et la para-N, N-diméthyltoluidine (notée *p*-DMT) nous nous sommes intéressés à l'étude ultraviolette des mélanges ternaires : hexane-hexafluorobenzène-N, N-diméthyltoluidines (ces dernières étant notées selon les cas : *p*-DMT, *m*-DMT ou *o*-DMT).

Dans les solutions étudiées nous supposons que le solvant est inerte et que le donneur d'électrons D et l'accepteur d'électrons A forment unique-

ment un complexe du type AD décrit par l'équilibre

$$A + D \rightleftharpoons AD.$$

Si le solvant constitue des solutions idéales, avec chacun des constituants : A, D, AD, on peut appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre et en déduire une constante d'association réelle.

TABLEAU

Grandeurs d'association de l'hexafluorobenzène avec différentes amines aromatiques

T (°C)	(1)	ε_x	K_c (mole/l)	ε_c	λ_{max} (nm)	$E_{TC} = h\,\nu_{TC}$ (eV)	(2)	(3)	(4)
			Donneur : N, N-diméthyl aniline (DMA) (3)						
25	3,9	588	0,42	736	316	–	7,44	—1,9.10³	—1,7.10³
			Donneur : N, N-diméthyl orthotoluidine (*o*-DMT)						
— 9	4,2	189	0,35	479	295	4,2	7,37	—1,3.10³	—0,9.10³
+ 5	3,8	168	0,27	503					
+12	3,5	163	0,21	574					
+25	3,2	162	0,14	781					
			Donneur : N, N-diméthyl métatoluidine (*m*-DMT)						
+12	6,5	546	0,86	891	317,6	3,9	7,35	—1,8.10³	—2,8.10³
+25	5,8	477	0,78	–					
+35	5,3	458	0,61	866					
+45	4,7	430	0,47	926					
			Donneur : N, N-diméthyl paratoluidine (*p*-DMT)						
+12	6,4	481	0,83	795	325,3	3,81	7,33	—1,6.10³	—2,6.10³
+25	5,6	420	0,66	761					
+35	5,2	393	0,57	768					
+45	4,7	364	0,47	785					

(1) K_x en fonction des fractions molaires.
(2) Potentiel d'ionisation vertical (11).
(3) ΔH (formation) en calories par mole.
(4) ΔH^e (mélange à 50°C pour $x_1 = x_2$) en joules par mole.

Les travaux de Benesi et Hildebrand (6) sont à l'origine des principales méthodes de calcul des constantes de complexation K.

De nombreuses variantes ont été proposées qui, en fait, n'apportent aucune amélioration notable surtout dans le cas d'interactions importantes [(7), (8), (9), (12)].

Nous avons déduit les valeurs de K de la relation (1) de Benesi et Hildebrand :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{K\,\varepsilon\,C_D^0\,l}\,\frac{1}{C_A^0} + \frac{1}{\varepsilon\,C_D^0\,l} \qquad (1)$$

et de la méthode préconisée par Rose et Drago [10] [relation (2)] :

$$\frac{1}{K} = \frac{C_A^0\,C_D^0}{D}\,\varepsilon\,l - C_A^0, \qquad (2)$$

où K, constante de complexation;
D, densité optique de la bande d'absorption du complexe par transfert de charge au maximum d'absorption;
ε, coefficient d'extinction molaire du complexe;
l, chemin optique exprimé en centimètres;
C_A^0, C_D^0 sont les concentrations initiales en accepteur et en donneur.

Dans l'équation (2) toutes les quantités sont connues à l'exception de K et ε.

Rose et Drago, pour chaque concentration, choisissent une série de valeurs de ε et calculent les valeurs correspondantes de K. L'opération étant répétée pour chaque solution, en traçant les graphes de valeurs de $1/K$ en fonction des valeurs de ε, on obtient un faisceau de droites dont l'intersection permet de déterminer les valeurs les plus probables de ε et de K.

Les valeurs de ε et de K pour les systèmes étudiés sont indiquées dans le tableau.

Ayant réalisé les mesures à quatre températures différentes nous avons pu déduire, de l'isochore de Van t'Hoff, les enthalpies de formation des complexes.

Nos résultats sont donc en accord avec les mesures de chaleur de mélanges effectuées par Morcom et Armitage [1] : la *p*-DMT et la *m*-DMT s'associent fortement avec l'hexafluorobenzène; par contre, l'interaction avec l'*o*-DMT est plus faible.

Ce comportement peut, en partie, être attribué à la gêne stérique engendrée par le groupement méthyle au niveau de l'atome d'azote.

Comme l'ont signalé Beaumont et Davis [3], la présence d'une telle bande d'absorption, que l'on peut attribuer à un transfert de charge, n'implique pas obligatoirement la présence, au sein de la solution étudiée, d'un complexe du type 1-1.

Le choix d'un tel modèle nous permet de calculer des grandeurs d'association et par suite, de comparer le pouvoir donneur des amines aromatiques.

Il est à noter que l'énergie de formation des complexes n'évolue pas dans le même sens que l'énergie de transition. Ce comportement est fréquent;

il est peut-être dû au fait que la stabilité des complexes est assurée simultanément par les forces de transfert de charge et par les forces électrostatiques.

La Société « Imperial Smelting Company » nous a fourni gracieusement les échantillons d'hexafluorobenzène.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) D. A. Armitage et K. W. Morcom, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1969, p. 688.
(2) D. A. Deranleau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4045.
(3) T. G. Beaumont et K. M. C. Davis, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 1131.
(4) W. J. Gaw et F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 637.
(5) T. G. Beaumont et K. M. C. Davis, *Nature*, 218, 1968, p. 865.
(6) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.
(7) P. V. Huong et J. Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 892.
(8) R. Foster, *Organic Charge transfer complexes*, Academic Press, London, 1969, p. 126.
(9) R. S. Mulliken et W. B. Person, *Molecular complexes*, Wiley, 1969, p. 82.
(10) N. J. Rose et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6138.
(11) P. G. Farrel et J. Newton, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3507.
(12) L. Bellon, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Structure
et Réactivité en Série hétérocyclique,
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire large bande des mouvements moléculaires dans quelques hydrates doubles de type clathrate.* Note (*) de Mlle **Marie-Annick Chassonneau**, MM. **Jean Dufourcq** et **Bernard Lemanceau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude des clathrates A, 2 H_2S, 17 H_2O, avec A = isobutane, CCl_4, tétrahydrofuranne, thiophène, a permis de préciser le mouvement des molécules d'eau constituant la cage, et de calculer les énergies d'activation de leur mouvement de réorientation et diffusion. Les molécules de H_2S sont libres de se réorienter et de diffuser, celles d'isobutane et de tétrahydrofuranne se réorientent de façon quasi isotrope.

Nous avons entrepris l'étude par résonance magnétique nucléaire d'une série de clathrates afin de préciser la nature des mouvements des molécules encagées et l'effet de ces molécules sur la dynamique des molécules d'eau formant la cage.

Pour ce faire, nous avons préparé les clathrates A, 2 H_2S, 17 H_2O qui forment une série de composés de structure cubique semblable aux hydrates de gaz type II [(1), (2)]. Les molécules d'eau forment un réseau caractérisé par deux types de cages : les unes formées par un dodécaèdre pentagonal sont occupées par les molécules de gaz d'appoint, ici H_2S; les autres plus grandes formées par un hexadécaèdre de molécules d'eau sont occupées par les molécules A telles que CCl_4, isobutane, tétrahydrofuranne et thiophène. Afin d'interpréter les résultats sans ambiguïté nous avons préparé les deux hydrates A, 2 H_2S, 17 H_2O et A, 2 D_2S, 17 D_2O.

1. Technique expérimentale. — Les clathrates sont obtenus par passage d'un courant de H_2S gazeux à travers les constituants liquides en quantité stœchiométrique et à température supérieure à 0°C. Les cristaux qui précipitent sont isolés et séchés.

L'étude RMN large bande a été réalisée avec un spectromètre « Trüb-Täuber » à 25 MHz; dans aucun cas nous n'avons mis en évidence de saturation du signal.

2. Résultats expérimentaux (*fig.* 1 à 4). — Les largeurs de raies ΔH figurées correspondent aux protons des molécules d'eau et à ceux de la molécule A encagée. Dans tous les cas la raie des protons des molécules H_2S reste très fine dans tout le domaine de température. Ce fait est vérifié dans le cas de l'hydrate de CCl_4. On n'observe alors que deux raies, l'une de paramètres voisins de ceux de la glace est attribuée aux protons de H_2O (*fig.* 1), l'autre raie de largeur constante, $\Delta H \leq 150$ mG, de 120 K à la fusion, est due aux protons des molécules H_2S.

Nous avons porté les valeurs de ΔH de la raie unique, due à la molécule encagée A, dans le cas des hydrates A, 2 D_2S, 17 D_2O (*fig.* 2, 3 et 4). On note une nette diminution à la fois de ΔH et de S lorsqu'on deutère la cage.

Dans le cas du tétrahydrofuranne (*fig.* 2), nos résultats peuvent être comparés à ceux obtenus sur le clathrate simple THF, 17 H_2O [(3), (4)].

3. DYNAMIQUE DES MOLÉCULES D'EAU. — Sur le palier basse température les valeurs de ΔH_{H_2O} (*fig.* 1 à 4) sont voisines de celles observées dans le cas de la glace (5). Les seconds moments observés variant de $S = 34 \pm 2$ à 38 ± 2 G^2, sont comparables à celui de la glace I [(5), (6)], et à la seule valeur connue pour les clathrates $S = 33{,}8$ G^2 (7).

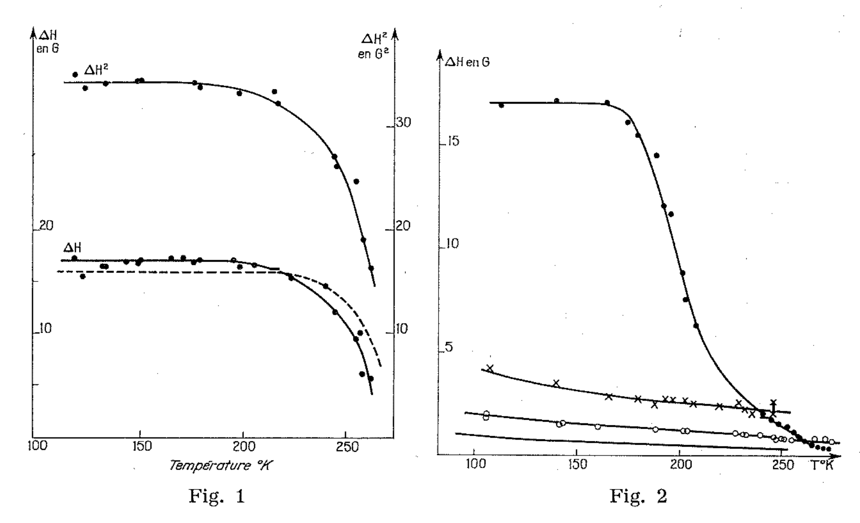


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Clathrate CCl_4, 2 H_2S, 17 H_2O.

Largeur et second moment de la raie des protons de l'eau.

- - - - - Largeur de raie des protons dans le cas de la glace I (5).

Fig. 2. — Clathrates de tétrahydrofuranne.

—●— Largeur de raie des protons de l'eau;

—×— Largeur de raie des protons du tétrahydrofuranne;

—○— Largeur de la raie des protons du tétrahydrofuranne pour l'hydrate deutérié THF, 2 D_2S, 17 D_2O;

——— Largeur de la raie des protons du tétrahydrofuranne pour l'hydrate deutérié THF, 17 D_2O d'après Davidson (4).

A température croissante l'affinement de la raie est dû à la réorientation rapide des molécules d'eau, puis à leur diffusion. A partir de la variation de ΔH en fonction de la température nous avons calculé les énergies d'activation du mouvement : $E_a = 5{,}9 \pm 0{,}6$, $6{,}6 \pm 0{,}6$ et $5{,}0 \pm 0{,}5$ kcal.mole^{-1} pour les clathrates de CCl_4, isobutane et tétrahydrofuranne. Elles sont comparables à celles d'autres clathrates simples [(3), (8)].

Dans le cas du tétrahydrofuranne il convient de considérer avec prudence la valeur $E_a = 12{,}0$ kcal.mole^{-1} proposée par Brownstein, et coll. (3) pour l'hydrate simple, car elle est obtenue à partir de la variation de la

largeur de la raie globale, les auteurs n'ayant pas résolu la raie des protons de l'eau seule. La valeur $E_a = 7,4$ kcal.mole^{-1} obtenue par des mesures diélectriques [8] est plus proche de celle que nous avons déterminée dans le cas de l'hydrate double, $E_a = 5,0$ kcal.mole^{-1}.

On peut penser que la diminution de cette énergie de $E_a = 14,1$ kcal.mole^{-1} pour la glace [6] à des valeurs de 5 à 7 kcal.mole^{-1} est due à la présence des molécules encagées. De même, la nature de A conduit à une dimi-

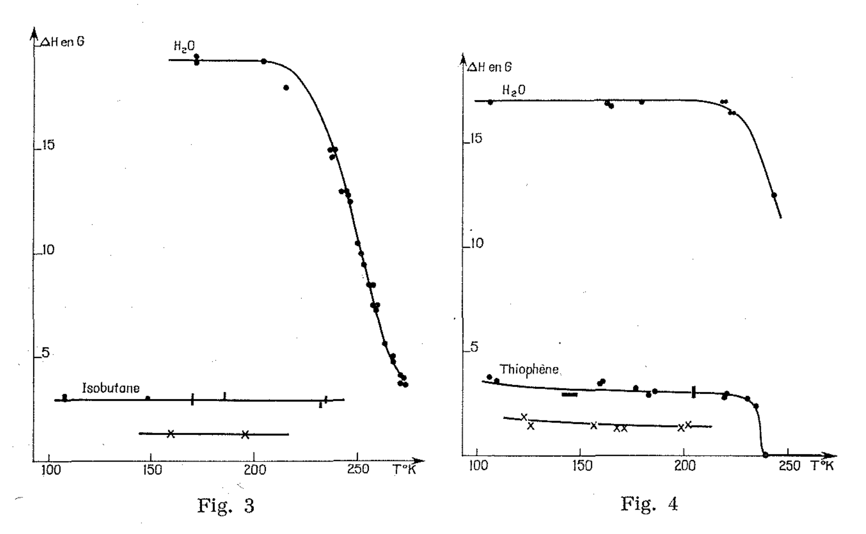


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Clathrates d'isobutane.

—●— Largeurs de raies pour $(CH_3)_3CH$, 2 H_2S, 17 H_2O;

—×— Largeur de la raie des protons d'isobutane pour le clathrate deutérié $(CH_3)_3CH$, 2 D_2S, 17 D_2O.

Fig. 4. — Clathrates de thiophène.

—●— Largeurs de raies pour le clathrate C_4H_4S, 2 H_2S, 17 H_2O;

—×— Largeur de raie du thiophène pour le clathrate C_4H_4S, 2 D_2S, 17 D_2O.

nution de l'énergie d'activation du clathrate d'isobutane à celui de tétrahydrofuranne.

4. Dynamique des molécules encagées. — La raie correspondant aux protons des molécules de H_2S restant fine dans tout le domaine d'étude, ces molécules possèdent une liberté de réorientation et de translation.

A la molécule de tétrahydrofuranne des clathrates normal et deutérié correspond une raie dont les paramètres varient lentement de 110 K au point de fusion, le second moment passant de $S = 2,8$ à $2,0$ G^2 lorsque la cage est protonée, et de $S = 1,2$ G^2 à $0,3$ G^2 dans le cas du clathrate deutérié. Ces valeurs faibles prouvent que la molécule de tétrahydrofuranne n'est pas bloquée dans la cage. Seule la réorientation quasi isotrope

de la molécule dans une cage protonée conduit à $S \simeq 2,3\ G^2$, comparable à la valeur mesurée. Dans le cas d'une cage deutériée le même calcul conduit à $S \simeq 0,2\ G^2$, valeur inférieure à celle observée.

Dans le cas des clathrates d'isobutane on observe un palier dans tout le domaine de température à la fois pour ΔH et S. Ici encore, la faible valeur du second moment du clathrate deutérié $S = 0,50 \pm 0,05\ G^2$ ne peut être expliquée que par la réorientation quasi isotrope de la molécule. La valeur calculée dans cette hypothèse est $S = 0,57\ G^2$ dans le cas de l'hydrate de propane ([9]); dans notre cas on obtient $S = 0,70\ G^2$, valeur comparable à celle observée.

Enfin, on note un aspect particulier de la raie des protons du thiophène (*fig.* 4) : tant ΔH que S restent constants de 110 à 234 K, température à laquelle ΔH varie brusquement de 3,10 G à 30 mG dans le cas du clathrate normal. La température de cet accident coïncidant, aux incertitudes de mesure près, avec celle de la fusion du thiophène pur, $T_f = 235$ K, nous pensons que cet accident est dû à un excès de thiophène adsorbé. Ceci est confirmé par le dosage qui révèle dans le clathrate une quantité de thiophène supérieure à la quantité stœchiométrique. Nous avons retrouvé le même phénomène dans le cas du clathrate de benzène. Ceci est tout à fait semblable à ce qu'a observé Rushworth sur le naphtalène souillé d'impureté mobile ([10]). Il semble que dans le cas du clathrate d'acétone ([11]) il puisse en être de même.

5. Conclusion. — L'étude de quelques hydrates doubles montre que le mouvement des molécules d'eau constituant la cage est modifié par la présence des molécules encagées. Les molécules de H_2S sont libres de se réorienter et de diffuser. Les molécules d'isobutane et de tétrahydrofuranne occupant les grandes cages se réorientent de façon quasi-isotrope jusqu'à 110 K.

L'étude des temps de relaxation spin-réseau doit permettre d'obtenir les énergies d'activation des molécules encagées et de préciser la nature et la forme du potentiel à l'intérieur de la cage.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

([1]) M. von Stackelberg et B. Meuthen, *Z. Elektrochemie*, 62, 1958, p. 130.
([2]) T. C. W. Mak et R. K. Mc Mullan, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2732.
([3]) S. Brownstein, D. W. Davidson et D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1454.
([4]) D. W. Davidson, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1224.
([5]) K. Kume, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1493.
([6]) D. E. Barnaal et I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4800.
([7]) Y. A. Majid, S. K. Garg et D. W. Davidson, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1683.
([8]) B. Morris et D. W. Davidson, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1243.
([9]) C. A. Mc Dowell et P. Raghunathan, *J. Mol. Structure*, 5, 1970, p. 433.
([10]) F. A. Rushworth, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 920.
([11]) A. W. K. Khanzada et C. A. Mc Dowell, *J. Mol. Structure*, 7, 1971, p. 241.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et polymérisation du bicyclopropyle.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, Gilbert Legeay** et **Jean-Claude Brosse**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la polymérisation de monomères cyclopropaniques a fait l'objet de travaux préliminaires [(1), (2)] : ainsi le spiropentane, isomère de l'isoprène, polymérise en présence d'amorceurs cationiques ou de Ziegler-Natta et donne des polymères ayant des structures identiques à celles des polyisoprènes-1.4 ou 3.4 cyclisés. Le présent travail porte sur l'aptitude à la polymérisation d'un composé bicyclopropylique où l'influence mutuelle des cyclopropanes peut être comparée à celle existant entre les doubles liaisons conjuguées du diméthyl-2.3 butadiène-1.3.

La synthèse du bicyclopropyle par action de l'iodure de méthylène et du couple zinc-cuivre [(3), (4)] sur le butadiène, ou par réduction des tétrahalo-2.2.2'.2' bicyclopropyles [(5), (6)], conduit à de faibles rendements. Le bicyclopropyle a été réalisé par une nouvelle voie à partir du butadiène, par carbénation et réduction successives suivant le schéma (I). Le dichlorocarbène additionné sur le butadiène ou sur le vinylcyclopropane, est

Cl Cl CCl_2 Na CH_3OH CCl_2 Na CH_3OH Cl Cl

Schéma I

Hc Ha Hb A Hc Ha Hb B

Schéma II

obtenu par action d'une base forte (le tertioamylate de sodium) sur le chloroforme et la réduction des gem-dichlorocyclopropyles est effectuée par le système sodium-méthanol humide. Le rendement global de la synthèse à partir du butadiène est de l'ordre de 20 % et le degré de pureté du bicyclopyle a été vérifié par chromatographie en phase gazeuse.

Par diffraction électronique, des auteurs ont montré (7) en phase gazeuse que la molécule de bicyclopropyle présente deux isomères de conformation : une forme *s-trans* non rigide (A) et une forme *gauche* non rigide (B) [schéma (II)], pouvant osciller respectivement de $\pm$ 80 et $\pm$ 18° autour

d'une position d'équilibre. Nous avons repris cette étude en phase liquide par la résonance magnétique nucléaire. L'existence des deux conformères se confirme par un dédoublement important des signaux caractéristiques des quatre hydrogènes : H (a) ($\delta = -0,16$ à $+0,13.10^{-6}$) des quatre hydrogènes H (b) ($\delta = 0,17$ à $0,49.10^{-6}$) et des hydrogènes H (c) ($\delta = 0,57$ à $0,95.10^{-6}$). En présence d'un amorceur, les deux conformères peuvent donner des polymères de structures différentes, et l'existence d'une conjugaison entre les deux cyclopropanes, laquelle peut être comparée à celle des orbitales π du butadiène, favorise en principe une polymérisation par ouverture simultanée des orbitales conjuguées.

La polymérisation du bicyclopropyle par divers acides de Lewis a été conduite dans le chlorure de méthylène, en gardant constant le rapport catalyseur/monomère, afin de mettre en évidence l'influence des autres paramètres : nature du catalyseur ($SnCl_4$; $AlCl_3$), température (— 78 à + 120°C) et durée de réaction (3 à 24 h). Le taux de conversion le plus important (85 %) a été obtenu pour une température comprise entre 70 et 80°C, avec pour amorceur le chlorure d'aluminium.

La spectroscopie infrarouge sur les polymères obtenus ne fait apparaître aucun signal caractéristique des groupes cyclopropaniques à 860, 1020, 1040 et 3080 cm^{-6}, mais une bande faible et étalée de 1620 à 1 700 cm^{-1} qui indique la présence de doubles liaisons carbone-carbone tétrasubstituées.

La RMN met en évidence l'existence de deux méthyles (signal à $\delta = 0,90.10^{-6}$), de trois méthylènes et d'un hydrogène tertiaire ($\delta = 1,22$ à $1,27.10^{-6}$) en α de carbone saturé. Elle indique également la présence en α de doubles liaisons tétrasubstituées de deux méthylènes (signal à $\delta = 1,80.10^{-6}$) et d'un méthyle ($\delta = 1,54$ à $1,60.10^{-6}$).

Ces résultats montrent que la polymérisation s'effectue par ouverture des deux cyclopropyles et l'existence d'une double liaison carbone-carbone pour deux unité monomères implique une réaction de cyclisation. Ceci conduit à des macromolécules constituées par des groupements cyclohexéniques en chaîne. Deux structures isomères sont possibles compte tenu de ce qui a été précédemment indiqué [schéma (III)].

La structure (A) est la plus probable, elle est comparable à celles obtenues par cyclisation intramoléculaire du polyisoprène-1.4 en présence des catalyseurs Et_2AlCl-H_2O et $EtAlCl_2$-H_2O [8].

La mesure des masses moléculaires par osmométrie n'a pu être effectuée du fait de la très faible solubilité du polymère dans les solvants à température ambiante. Toutefois, le gonflement observé dans le tétrachlorure de carbone rend possible la détermination des spectres de RMN.

Les polymérisations en phase hétérogène du bicyclopropyle avec des catalyseurs de Ziegler-Natta ont été conduites dans le n-hexane à des températures comprises entre — 30 et + 120°C et pendant 24 h. Les couples cités par ordre de réactivité décroissante : $SnCl_4$-$EtAlCl_2$; $SnCl_4$-Et_2AlCl;

$SnCl_4$-Et_3Al; $TiCl_4$-Et_2AlCl; WCl_4-Et_3Al donnent des polymères ayant des caractéristiques spectrales analogues à celles des polymères obtenus par amorçage cationique. Les mêmes structures d'unités monomères cyclohexéniques séparées par trois méthylènes en chaîne sont proposées [schéma (III)].

En revanche, des structures différentes ont été observées avec le complexe $TiCl_4$-Et_3Al ($Ti/Al = 1$) : la spectroscopie infrarouge fait apparaître en plus des pics déjà observés dans les polymérisations précédentes, des bandes d'absorption à 860, 1020, 1040, 1780 et 3 080 cm^{-1} caractéristiques des groupements cyclopropaniques et des pics à 770 et 780 cm^{-1} pouvant être attribués aux séquences biméthyléniques $—CH_2—CH_2—$.

Schéma III Schéma IV

La RMN confirme ces résultats : les atomes d'hydrogène portés par le cyclopropane apparaissent à $\delta = 0{,}02$ et à $\delta = 0{,}44.10^{-6}$ et la présence d'un signal caractéristique des hydrogènes méthyléniques d'une chaîne linéaire peut être mise en évidence vers $\delta = 1{,}27.10^{-6}$. Ces données spectroscopiques et les analogies avec celles du polyvinylcyclopropane ([9]) permettent de conclure à l'existence, dans la chaîne macromoléculaire d'unités de structure linéaire non décrite constituée d'un enchaînement méthylénique possédant des groupes cyclopropaniques en chaîne latérale [schéma (IV)]. Une étude de ce type de polymérisation montre que dans un large intervalle de température réactionnelle (+20 à + 120°C) la forme linéaire prédomine (de 55 à 70 %) dans le polymère obtenu, lequel est constitué pour une part des unités monomères du schéma (III) et pour l'autre part des unités du schéma (IV).

En résumé la polymérisation du bicyclopropyle est possible. Elle s'effectue par amorçage cationique, qui ouvre les deux structures cyclopropaniques avec formation de polymères dans lesquels des triméthylcyclohexènes sont séparés par trois méthylènes en chaîne [schéma (III)].

Avec l'amorceur $TiCl_4$-Et_3Al, le type de polymérisation est différent et la réaction ne concerne qu'un seul des cycles du monomère. Le polymère obtenu, ayant une masse moléculaire de l'ordre de 5 000 est constitué de séquences identiques aux précédentes (III), et de séquences formées d'unités monomères à chaînes pendantes cyclopropaniques (IV).

Il est clair que les résultats obtenus avec le bicyclopropyle sont notablement différents de ceux obtenus avec le spiropentane ([1]), lequel conduit quelle que soit la nature du catalyseur employé, à des séquences cyclisées analogues à celles obtenues avec les polyisoprènes-1.4 ou 3.4.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

([1]) CH. P. PINAZZI, J. C. BROSSE et A. PLEURDEAU, *Die Makromolekulare Chemie*, 142, 1971, p. 273-291.

([2]) CH. P. PINAZZI, A. PLEURDEAU et J. C. BROSSE, *Die Makromolekulare Chemie*, 142, 1971, p. 259-271.

([3]) C. G. OVERBERGER et G. W. MALEK, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 867-868.

([4]) G. WITTIG et F. WINGLER, *Ann. Chem.*, 97, 1964, p. 2139-2145.

([5]) G. SCHRUMPF et W. LUTTKE, *Liebigs Ann. Chem.*, 730, 1969, p. 100-110.

([6]) LARS SKATTEB L, *J. Org. Chem.*, 29, (10), 1964, p. 2951-2956.

([7]) O. BASTIANSEN et A. DE MEIJERE, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 5 (1), 1966, p. 124.

([8]) I. I. ERMAKOVA, E. N. KROPACHEVA, A. I. KOL'TSOV et B. A. DOLGOPLOSK, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. A, 11 (7), 1969, p. 1639-1644.

([9]) C. G. OVERBERGER et G. W. MALEK, *J. Polym. Sci.*, Part A 1, 8, 1970, p. 359-376.

Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul théorique des géométries d'équilibre et des constantes de force des molécules diatomiques par la méthode C. N. D. O.* Note (*) de MM. **Louis Caralp** et **Jean-Claude Cavalier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les méthodes de la chimie théorique moderne prenant en compte tous les électrons ou au moins tous les électrons de valence permettent théoriquement la détermination des géométries d'équilibre et des constantes de force. On constate cependant que, si ces géométries sont souvent en accord satisfaisant avec l'expérience, il n'en est pas de même des constantes de force qui sont en règle générale bien supérieures.

Or ces deux caractéristiques moléculaires sont intimement liées et leur détermination correcte est nécessaire pour la recherche des « champs de forces moléculaires ». Elles permettent également de décrire les surfaces de potentiel des molécules au voisinage de l'équilibre, dont la connaissance est nécessaire pour la construction des surfaces de potentiel correspondant aux réactions chimiques entre ces molécules.

Les méthodes les plus élaborées ne permettent encore de déterminer avec suffisamment de précision que les constantes de forces de très petites molécules et ceci au prix de calculs généralement longs et difficiles qui rendent impraticable une étude approfondie de ces surfaces de potentiel. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à introduire de nouveaux paramètres dans la méthode C. N. D. O. de Pople et coll. ([1]), de façon à obtenir simultanément les distances d'équilibre et les constantes de force des molécules diatomiques. Initialement, cette méthode donnait en effet des constantes de force beaucoup plus grandes que les valeurs expérimentales et les paramètres proposés par Sadlej ([3]) pour les petites molécules et par Fischer et Kollmar ([2]) pour les molécules organiques n'ont pas amélioré sensiblement cet accord.

Le formalisme de la méthode C. N. D. O. est maintenant classique. Les éléments de la matrice LCAO-SCF sont, avec les notations originales des auteurs ([1]) :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}\right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\, \gamma_{AB} - V_{AB}),$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}\, \gamma_{AB}.$$

Nous avons utilisé :

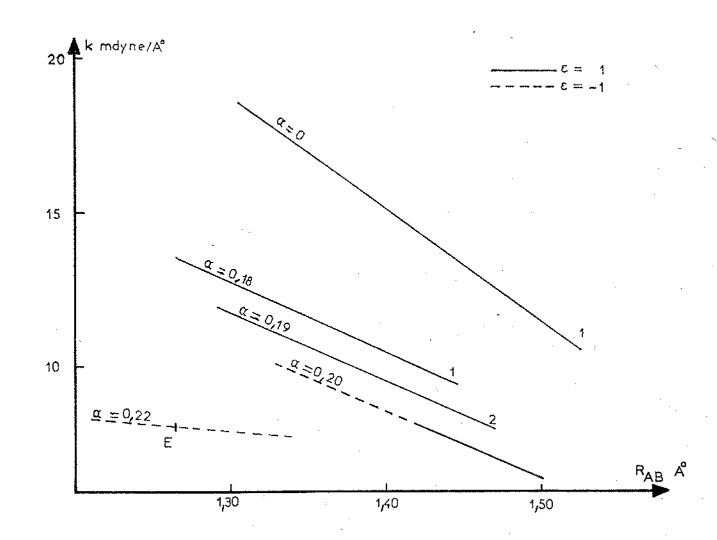
— la relation de Fischer et Kollmar ([2]) pour le calcul des intégrales V_{AB} :

$$V_{AB} = Z'_B \left[(1-\alpha)\, \gamma_{AB} + \alpha \sqrt{R_{AB}^2 + \frac{n_A^2}{Z_A^2}} \right],$$

n_A est le nombre quantique principal de l'atome A, Z_A sa charge effective;

— les quantités $U_{2s,2s}$; $U_{2p,2p}$; γ_{AA} et $H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (2 - [S_{\mu\nu}]) \beta^0_{AB}$ proposées par Sadlej ([3]), avec les β^0_{AB} du CNDO;

— au lieu de déterminer les intégrales coulombiennes γ_{AB} en utilisant comme ce dernier auteur, la formule empirique qui avait été proposée



par Ohno ([6]) dans le cas des électrons π, nous avons choisi une formule un peu plus complexe :

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R^2_{AB} + \varepsilon A^2}}, \qquad \text{avec} \quad A = \frac{K}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}$$

(celle-ci se ramène à la formule d'Ohno dans le cas où $\varepsilon K^2 = 4$). On peut noter que la dérivée seconde de cette expression de γ_{AB} par rapport à R_{AB} présente une allure analogue à celle obtenue en utilisant la formule analytique de Roothaan ([5]) relative aux orbitales atomiques de Slater, ce qui n'est pas le cas pour les autres expressions proposées dans le cadre de la méthode de Pariser, Parr, Pople.

Nous avons déterminé les paramètres α, K et ε qui permettent dans le cas des molécules diatomiques d'obtenir à la fois une bonne distance d'équilibre et une bonne constante de force. Cette dernière grandeur a été déterminée en supposant une variation parabolique de l'énergie au voisinage de la position d'équilibre.

Les calculs ont été réalisés sur l'ordinateur « IBM » 360-44 du Centre de Calcul de l'Université de Bordeaux I, avec l'aide du programme QCPE 144 (J. A. Ragle et P. A. Clark) que nous avons modifié et adapté.

Dans les premiers calculs nous avons posé $\varepsilon = 1$; il nous est alors apparu qu'il était impossible de trouver simultanément les deux grandeurs étudiées. En effet, une augmentation du paramètre K pour un α donné tend à diminuer la constante de force, mais produit corrélativement une augmentation de la distance d'équilibre. Un exemple typique de cette variation est représenté sur la figure (courbes 1) sur laquelle nous avons porté la constante de force en fonction de la distance d'équilibre pour la molécule B-F.

TABLEAU

	Exp. (7)		CNDO/2 (4)		Sadlej (3)		Ce travail				
	R_{AB}	k	R_{AB}	k	R_{AB}	k	R_{AB}	k	α	ε	K
H_2 ...	0,742	5,70	0,746	10,04	0,743 (2)	9,50	0,750	5,79	0,38	+1	0,39
HF...	0,917	9,70	1,004	10,01	1,147	13,48	0,908	9,66	0,22	—1	0,70
LiF...	1,510	2,783	2,161	1,97	1,510	10,55	1,503	2,65	0,27	—1	0,70
BF....	1,264	8,07	1,404	17,01	1,426	20,64	1,269	8,10	0,22	—1	0,95

La variation du paramètre α (α croissant) conduit à une courbe limite (courbe 2) correspondant à $\alpha = 0{,}19$ et à des valeurs de K voisines de 0, ce qui ne permet pas de s'approcher du point E représentant les valeurs expérimentales. Au contraire, cette limite peut être dépassée si l'on pose $\varepsilon = -1$. On peut alors trouver pour B-F des valeurs de α et K correspondant au point E.

Il faut alors noter que, dans ce cas ($\varepsilon = -1$), l'expression de γ_{AB} ne saurait être utilisée que si $\sqrt{R_{AB}^2 - A^2}$ est positif.

Dans le tableau ci-dessus, nous avons rassemblé les résultats obtenus pour différentes molécules diatomiques. Nous avons reporté : les distances d'équilibre R_{AB} (en angström) et les constantes de force k (en millidyne par angström) expérimentales ainsi que celles calculées par la méthode CNDO/2 (4), celles calculées par Sadlej (3) et celles obtenues dans ce travail. Dans la dernière colonne nous avons noté la valeur des paramètres α, K et ε utilisées.

On remarque que, mise à part la molécule d'hydrogène, il est nécessaire de donner au paramètre ε une valeur négative pour retrouver à la fois la distance d'équilibre et la constante de force. Les valeurs de α sont alors peu différentes et voisines de celles proposées par Fischer et Kollmar (0,22) dans le cas des molécules organiques.

Cependant on peut noter que les grandeurs calculées sont très sensibles aux paramètres α et K si bien qu'il est nécessaire d'utiliser un jeu de paramètres spécifique pour chaque molécule, si on désire obtenir un accord raisonnable avec l'expérience à la fois pour les distances d'équilibre et pour les constantes de force.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal et coll., *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129 et S 136; 44, 1966, p. 3289; 47, 1967, p. 158 et 2026; 49, 1968, p. 4643.

(2) H. Fischer et K. Kollmar, *Theoritica Chimica Acta*, 13, 1969, p. 203.

(3) J. Sadlej, *Acta Physica Polonica*, 35, 1969, p. 829.

(4) J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular orbital Theory*, Mc Graw Hill, New York, 1970; G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1876.

(5) C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1445.

(6) K. Ohno, *Theoritica Chimica Acta*, 2, 1964, p. 219.

(7) G. Herzberg, *Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New-Jersey, 1950.

Laboratoire de Chimie physique A,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude structurale par les rayons X du complexe hydraté* Cr_2O_7Mg, $2[(CH_2)_6N_4]$, $6H_2O$. Note (*) de Mlle **Françoise Dahan**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du complexe « bichromate de magnésium et d'hexaméthylène-tétramine (HMT) » montre que la structure comprend deux tétraèdres CrO_4^{2-} (un atome d'oxygène étant commun aux deux tétraèdres), un octaèdre $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ et deux molécules d'HMT, liés par des liaisons hydrogène.

L'HMT formant avec différents sels inorganiques un grand nombre de complexes hydratés, l'étude structurale du complexe « bichromate de magnésium et d'HMT » a été entreprise dans le but d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension du phénomène de solvatation tel qu'il peut se présenter au niveau de l'environnement organique d'un ion métallique.

La cristallisation du complexe « bichromate de magnésium et d'HMT » a été réalisée pour la première fois par Debucquet et Velluz [1]. Les résultats de la microanalyse et la mesure de la densité par la méthode de flottaison ont confirmé la présence de six molécules d'eau.

Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont montré que le complexe cristallisait dans le système triclinique. Le groupe spatial est $P\bar{1}$. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 10{,}02 + 0{,}06\ \text{Å}, \quad b = 13{,}7 \pm 0{,}1\ \text{Å}, \quad c = 9{,}81 \pm 0{,}06\ \text{Å},$$
$$\alpha = 96{,}1 \pm 0{,}07\ \text{Å}, \quad \beta = 87{,}9 \pm 0{,}07, \quad \gamma = 101{,}0 \pm 1^\circ,$$
$$V = 1310\ \text{Å}^3, \quad Z = 2.$$

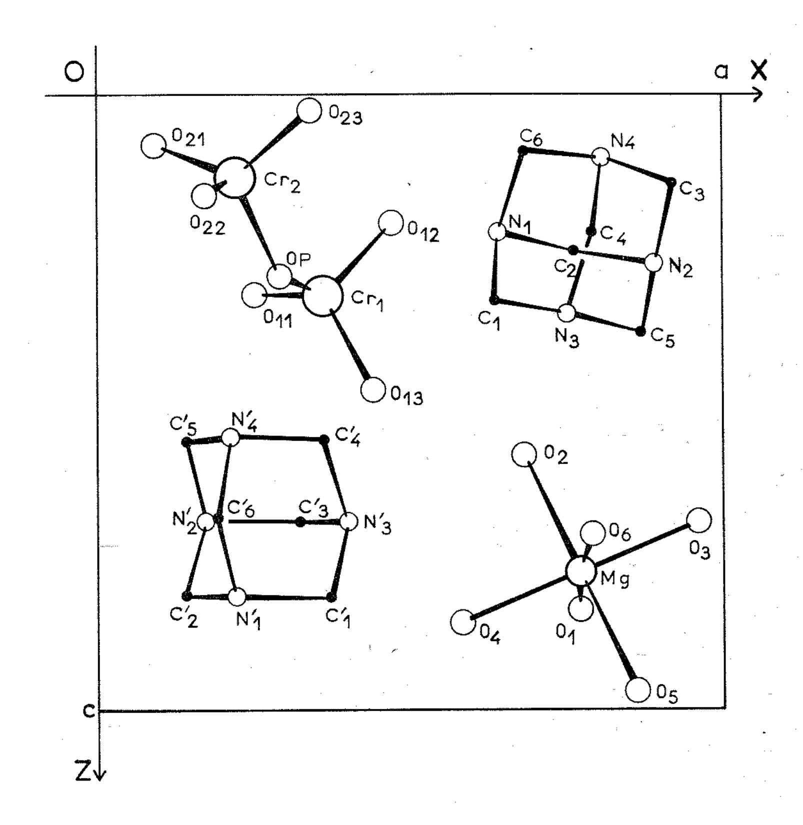
Sept strates perpendiculaires à l'axe [001] ont été enregistrées par méthode photographique, avec la radiation K_α du molybdène. La sphère d'Ewald étant limitée à une valeur de $\sin(\theta/\lambda)^{max} = 0{,}510$, les intensités de 2 800 réflexions (résolution de 1 Å) ont été mesurées par microdensitométrie.

Seules les corrections du facteur de Lorentz-polarisation et de Phillips pour les taches dilatées des strates non équatoriales ont été effectuées. Étant donnée la valeur du coefficient d'absorption linéaire, $\mu = 9{,}71\ \text{cm}^{-1}$, les corrections d'absorption n'ont pas été considérées comme nécessaires.

Afin de déterminer les positions des atomes de chrome, une fonction de Patterson tridimensionnelle a été calculée. La méthode de l'atome lourd a été utilisée. Un calcul de synthèse de Fourier tridimensionnelle fait apparaître 34 pics correspondant aux autres atomes de l'unité asymétrique.

Un calcul des facteurs de structure a été fait en utilisant un coefficient d'agitation thermique isotrope B pour tous les atomes, B = 2,4 Å², calculé par la méthode statistique de Wilson.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cr^{3+}, Mg^{2+} et O^{-} pour le bichromate de magnésium et ceux des atomes non ionisés



pour les atomes d'azote, de carbone et d'oxygène de l'HMT et des molécules d'eau (²).

Le facteur d'accord $R = \sum \left| |F_0| - |F_c| \right| / \sum |F_0|$ avait alors une valeur de 0,31. L'affinement par la méthode des moindres carrés a abaissé la valeur de R à 0,21, puis à 0,113 en introduisant l'anisotropie thermique de tous les atomes.

Une projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{b}$ est représentée sur la figure. Dans le tableau se trouvent les valeurs des coordonnées atomiques exprimées en fraction de maille.

TABLEAU

Coordonnées atomiques exprimées en fraction de maille.

Atome	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	Atome	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Cr_1....	0,362	0,190	0,324	N_3....	0,754	0,065	0,354
Cr_2....	0,221	0,320	0,136	N_4....	0,805	0,033	0,102
O_{11}....	0,252	0,089	0,324	C_1....	0,627	—0,011	0,335
O_{12}....	0,473	0,178	0,209	C_2....	0,758	—0,138	0,257
O_{13}....	0,439	0,216	0,479	C_3....	0,918	—0,018	0,145
OP....	0,287	0,291	0,298	C_4....	0,788	0,111	0,220
O_{21}....	0,093	0,231	0,081	C_5....	0,870	0,014	0,392
O_{22}....	0,167	0,425	0,164	C_6....	0,677	0,955	0,095
O_{23}....	0,338	0,326	0,026	N'_1...	0,220	0,573	0,815
Mg....	0,774	0,239	0,777	N'_2....	0,167	0,402	0,695
O_1....	0,767	0,096	0,838	N'_3....	0,399	0,500	0,690
O_2....	0,680	0,182	0,587	N'_4....	0,213	0,546	0,556
O_3....	0,962	0,226	0,692	C'_1....	0,372	0,567	0,815
O_4....	0,579	0,243	0,853	C'_2....	0,140	0,471	0,820
O_5....	0,859	0,298	0,971	C'_3....	0,319	0,401	0,696
O_6.....	0,794	0,382	0,712	C'_4....	0,363	0,542	0,557
N_1.....	0,643	—0,089	0,220	C'_5....	0,138	0,447	0,563
N_2.....	0,887	—0,064	—0,064	C'_6....	0,186	0,613	0,681

L'ion magnésium occupe un site octaédrique. Dans le tableau ci-dessous se trouvent les valeurs moyennes des longueurs de liaisons comparées à celles d'autres composés :

Mg — $O_{(H_2O)}$	$O_{(H_2O)}$ — $O_{(H_2O)}$	Composé
2,09 Å	2,94 Å	Cr_2O_7 Mg, 2 [$(CH_2)_6N_4$], 6 H_2O
2,06	2,82	$MgSO_4$.6 H_2O (3)
2,065	2,80	$MgSO_4$.7 H_2O (4)
2,062	2,916	$MgCl_2$.12 H_2O (5)
2,0711	2,9284	$MgNH_4PO_4$.6 H_2O (6)

L'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est formé de deux groupes CrO_4 presque tétraédriques, un atome d'oxygène étant commun aux deux groupes. La distance Cr_1-Cr_2 est égale à 3,23 Å. La longueur moyenne Cr-O (pour un même groupe) est de 1,61 Å et la longueur Cr-OP de 1,82 Å, ce qui entraîne une distorsion du tétraèdre. Les angles O-Cr-O sont compris entre 108°,6 et 111°,7 et les angles OP-Cr-O entre 107°,6 et 111°,0. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés pour la structure du bichromate de potassium (7).

La conformation moléculaire de l'HMT n'est pas modifiée. Les valeurs que nous avons trouvées figurent dans la première colonne du tableau ci-dessous. Elles sont comparées, dans la deuxième colonne, avec celles

trouvées dans un autre complexe, le bromure de calcium et d'HMT (8) et, dans la troisième colonne, avec celles trouvées dans le cas de la molécule d'HMT seule (9) :

⟨ C—N ⟩..........	1,50 Å	1,481 Å	1,478 Å
⟨ C—N—C ⟩........	108°,4	108°,1	107°,50
⟨ N—C—N ⟩........	111°,3	112°,1	113°,30

L'étude des liaisons hydrogène est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) Debucquet et Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 53, 1933, p. 1288.
(2) *International tables for X-Ray Crystallography*, 111, p. 202.
(3) A. Zalkin, H. Ruben et D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 235.
(4) W. Baur, *Acta Cryst.*, 17, 1964 *a*, p. 1361.
(5) K. Sasvari et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 875.
(6) A. Whitaker et J. W. Jeffery, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1429.
(7) J. K. Brandon et I. D. Brown, *Canad. S. Chem.*, 46, 1968, p. 933.
(8) L. Mazzarella, A. L. Kovacs, P. de Santis et A. M. Liquori, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 65.
(9) L. N. Becka et D. W. J. Cruickshank, *Proc. Roy. Soc.*, A, 273, 1963, p. 435.

Laboratoire de Cristallochimie,
C. N. R. S., E. R. nº 63,
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les substitutions cationiques dans la structure pyrochlore type* $RbNiCrF_6$. Note (*) de MM. **Georges Courbion, Charles Jacoboni** et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note concerne les possibilités de substitution cationique dans les sites 16 *c* de la structure pyrochlore du type $RbNiCrF_6$. Les auteurs mettent en évidence de nouveaux pyrochlores fluorés du lithium de structures cubique ou rhomboédrique et de composition $ALi_{0,5}M^{III}_{1,5}F_6$.

Telle qu'elle est proposée par D. Babel ([1]) la structure des pyrochlores fluorés type $RbNiCrF_6$ présente une symétrie aussi élevée que celle du spinelle ($Fd\,3\,m$); elle semble d'autre part posséder une stabilité et des possibilités de substitution au moins égales. Les ions de transition sont répartis statistiquement dans les sites 16 *c* de symétrie $\bar{3}\,m$. Nous avons envisagé différents modes de substitution dans l'intention de faire apparaître un ordre cationique dans les sites 16 *c*.

Trois types de substitution ont été abordés :

$$(a) \qquad 2\,M^{II} \rightarrow M^{I} + M^{III}.$$

Cette substitution conduit à des composés du type $AM^{I}_{0,5}M^{III}_{1,5}F_6$ et rappelle le passage de la magnétite Fe_3O_4 au spinelle $LiFe_5O_8$ ([2]) et de FeF_2 à $LiFe_2F_6$ ([3]).

$$(b) \qquad M^{II} + M^{III} \rightarrow M^{I} + M^{IV},$$

conduisant aux composés $AM^{I}M^{IV}F_6$

$$(c) \qquad 2\,M^{III} \rightarrow M^{II} + M^{IV},$$

conduisant aux composés $AM^{II}_{1,5}M^{IV}_{0,5}F_6$.

L'examen des travaux précédents sur les pyrochlores $AM^{II}M^{III}F_6$ [([1]), ([4])] indique que cette structure peut accueillir en 16 *c* des ions dont les rayons varient de 0,51 à 0,80 Å. Nous avons donc retenu les éléments suivants :

$M^{I} = Li^{+}$ (0,68 Å),
$M^{II} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$,
$M^{III} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}$,
$M^{IV} = Ti^{4+}$ (0,68 Å), Zr^{4+} (0,79 Å),
$A^{I} = Rb^{+}, Cs^{+}$.

Le tableau I rappelle les positions occupées par les différents éléments dans la structure pyrochlore type $RbNiCrF_6$ (origine $\bar{3}\,m$).

Dans la structure pyrochlore les sites 16 *c* sont disposés comme les atomes d'oxygène dans la structure β-cristobalite. Une étude sur modèle indique qu'une distribution ordonnée 1/1 des cations en 16 *c* peut entraîner une distorsion quadratique (cas *b*) ; par contre, une distorsion rhomboédrique apparaîtrait pour une distribution 1/3 de cations distincts (cas *a* et *c*).

TABLEAU I

Site	Positions			Atomes
8 *b*............	3/8	3/8	3/8	A
16 *c*............	0	0	0	M^{II}, M^{III}, (M^{I}, M^{IV})
48 *f*............	x	1/8	1/8	F

Le mélange finement broyé des fluorures en poudre est placé dans un tube d'or pincé. Après un long dégazage sous vide secondaire on introduit de l'argon sec dans le réacteur dont on porte la température progressivement entre 600 et 800°C; on maintient cette température 12 h et on trempe à la température ambiante (aucune différence notable entre les composés trempés et non trempés). Les composés sont identifiés par leur spectre de diffraction Debye-Scherrer ou leur diffractogramme réalisés sur anti-cathode de cobalt.

1. COMPOSÉ DU TYPE $AM^{I}_{0,5}M^{III}_{1,5}F_6$. — Les composés suivants ont été isolés et identifiés comme isotypes de $RbNiCrF_6$:

$RbLi_{0,5}Cr_{1,5}F_6$: $a = 10{,}222 \pm 0{,}005$ Å
$RbLi_{0,5}Fe_{1,5}F_6$: $a = 10{,}180 \pm 0{,}005$
$RbLi_{0,5}V_{1,5}F_6$: $a = 10{,}210 \pm 0{,}005$
$CsLi_{0,5}Cr_{1,5}Fe_6$: $a = 10{,}233 \pm 0{,}005$
$CsLi_{0,5}Fe_{1,5}F_6$: $a = 10{,}340 \pm 0{,}005$
$CsLi_{0,5}V_{1,5}F_6$: $a = 10{,}345 \pm 0{,}005$

La densité picnométrique effectuée sur $CsLi_{0,5}Cr_{1,5}F_6$ impose huit motifs par maille cubique ($d_{exp} = 4{,}0$, $d_{calc} = 4{,}07$). Ces composés ne présentent aucune raie de surstructure ce qui implique une occupation statistique des sites 16 *c* par l'ion Li^+ et le cation trivalent. Une tentative de croissance cristalline de $CsLi_{0,5}Cr_{1,5}F_6$ dans un flux de chlorures ($CsCl + LiCl$), nous a permis d'obtenir ce composé sous la forme de petits cristaux octaédriques (1 mm), cette formation étant accompagnée d'une grande quantité d'aiguilles vertes prismatiques très friables reconnues comme étant Li_3CrF_6 par l'analyse et la diffraction X. Les octaèdres du pyrochlore obtenus

par cette méthode donnent un spectre de diffraction confirmant le désordre cationique dans les sites 16 *c*.

Un raffinement de structure a été entrepris en considérant les 18 premières raies possibles (21 *hkl*). Le tableau II résume les résultats obtenus :

TABLEAU II

	Paramètre x du fluor	R	B
$RbLi_{0,5}Cr_{1,5}F_6$	0,320	0,11	3,6
$CsLi_{0,5}Cr_{1,5}F_6$	0,322	0,09	1,8

En accord avec notre récente étude structurale des pyrochlores oxyfluorés ([5]), la variation du facteur de reliabilité R en fonction du site (8 *b* ou 32 *e*) et du facteur d'agitation thermique B du site considéré nous conduit à placer le césium en 8 *b* et à envisager pour le rubidium une résonance entre deux positions 32 *e* (y_1, y_1, y_1) et (y_2, y_2, y_2) et les trois paires de positions respectivement équivalentes, pour les valeurs $y_1 = 0{,}355$ et $y_2 = 0{,}395$.

Une déformation rhomboédrique apparaît dans le cas de composés comprenant un élément trivalent de faible rayon ionique comme l'aluminium et le gallium; leur indexation dans une maille rhomboédrique pseudocubique contenant huit motifs formulaires $ALi_{0,5}M_{1,5}F_6$ met en évidence la parenté de structure entre ces composés et les pyrochlores :

$RbLi_{0,5}Al_{1,5}F_6$:	$a = 9{,}801 \pm 0{,}005$ Å	$\alpha = 90{,}40 \pm 0{,}10$
$CsLi_{0,5}Al_{1,5}F_6$:	$a = 9{,}957 \pm 0{,}005$	$\alpha = 88{,}94 \pm 0{,}10$
$CsLi_{0,5}Ga_{1,5}F_6$:	$a = 10{,}214 \pm 0{,}005$	$\alpha = 90{,}20 \pm 0{,}10$

Mais cette maille étant faces centrées, nous sommes conduits à adopter comme maille cristallographique un rhomboèdre à deux motifs, soit $A_2LiM_2F_{12}$ dont les paramètres sont :

TABLEAU III

	$RbLi_{0,5}Al_{1,5}F_6$	$CsLi_{0,5}Al_{1,5}F_6$	$CsLi_{0,5}Ga_{1,5}F_6$
a_R	$6{,}906 \pm 0{,}005$ Å	$7{,}106 \pm 0{,}005$ Å	$7{,}210 \pm 0{,}005$ Å
α_R	$60{,}47 \pm 0{,}10$	$58{,}80 \pm 0{,}10$	$60{,}24 \pm 0{,}10$

2. COMPOSÉS DU TYPE $ALiTiF_6$ ET $AM^{II}_{1,5}M^{IV}_{0,5}F_6$. — Toutes les tentatives de synthèse utilisant l'acide fluorhydrique aqueux, gazeux, le fluor ou l'union directe de fluorures en poudres en tube scellé à toutes températures se sont avérées infructueuses.

Cette étude a donc permis la synthèse d'une série de pyrochlores fluorés inédits du lithium. Une étude plus fine permettrait peut-être de mettre en évidence un ordre cationique dans les sites 16 *c* pour les composés déformés comme $CsLi_{0,5}Al_{1,5}F_6$.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) D. Babel, G. Pausewang et W. Wiebahn, *Naturfor.*, 22 *b*, 1967, p. 1219.

(2) M. Brunel et F. Bergevin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5628.

(3) J. Portier, A. Tressaud, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1711.

(4) C. Jacoboni, *Thèse de* 3e *cycle*, Le Mans, 1970.

(5) G. Ory, J. L. Fourquet, C. Jacoboni, J. P. Miranday et R. de Pape, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 747.

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Faculté des Sciences du Mans,
Centre Universitaire,
route de Laval, 72-*Le Mans,*
Sarthe.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la thermolyse du nitrure de germanium.* Note (*) de MM. **Michel Billy** et **Jean-Claude Labbe**, présentée par M. Paul Laffitte.

La dissociation du nitrure Ge_3N_4, qui débute vers 780°C, s'accompagne d'une sublimation du germanium; les énergies d'activation des deux processus sont respectivement de 110 et 85 kcal/mole. Des deux variétés allotropiques α et β du nitrure, le nitrure α est thermiquement le moins stable.

Malgré une tension de dissociation extrême (10^8 atm) qui exclut toute possibilité de réaction entre le germanium et l'azote [1], le nitrure Ge_3N_4 présente une large zone de faux équilibre qui s'étend jusqu'à 700°C d'après Juza et Hahn [2], ou 1000°C selon Schwarz et Schenk [3]; Johnson et

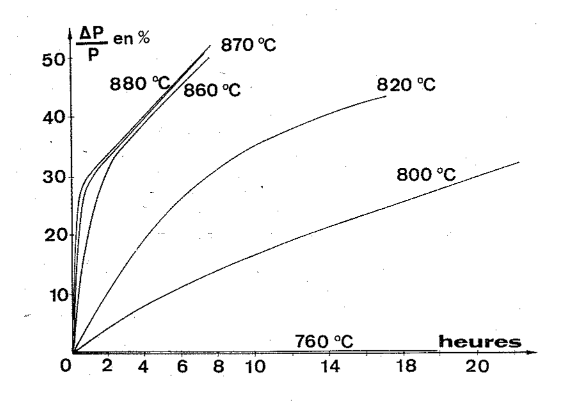


Fig. 1. — Courbes de décomposition du nitrure G_3N_4 en fonction du temps.

Ridgely [4] mentionnent un début de décomposition entre 600 et 900°C. Devant l'imprécision de ces données, nous avons repris l'étude de la thermolyse du nitrure en nous attachant à définir la stabilité relative des deux phases α et β mises depuis peu en évidence [5].

Notre expérimentation a porté sur du nitrure pulvérulent, de surface spécifique 2,34 m²/g, préparé par action de l'ammoniac sur du germanium à 770°C et constitué surtout par la phase α-Ge_3N_4 (*fig.* 2 *a*).

Les thermogrammes de la figure 1, obtenus en atmosphère inerte d'azote, montrent que le nitrure est stable jusqu'à 760°C; sa décomposition, déjà

sensible à 800°C, devient très rapide au-delà de 850°C. Dans tous les cas, la perte de poids relative $\Delta p/p_0$ dépasse celle prévue (20,5 %) pour la réaction

$$Ge_3N_4 \rightarrow 3\,Ge + 2\,N_2.$$

Il faut donc admettre, comme le confirme l'analyse des dépôts aux parties froides, que la dissociation du nitrure est accompagnée d'une

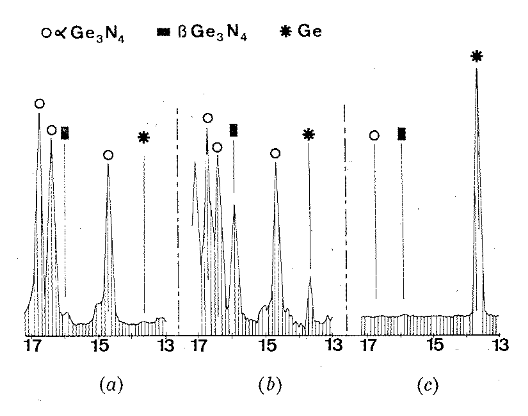


Fig. 2. — Diffractogrammes de rayons X (CuK_α); (*a*), échantillon initial; (*b*), résidus après 4 h à 820°C; (*c*), après 20 h à 820°C.

sublimation du germanium. Cette dernière étant la plus lente, puisque le germanium subsiste seul après 20 h de chauffe à 820°C (*fig.* 2 *c*) ou 1 h au-delà de 850°C, la vitesse initiale de la réaction est caractéristique du processus élémentaire de dissociation du nitrure. Les valeurs des constantes de vitesse ainsi déduites de la mesure des pentes à l'origine des isothermes $\Delta p/p_0 = f(t)$ ont été rapportées ci-dessous.

T (°C)............	800	820	860	870
K_1 (10^2 h^{-1}).......	0,37	1,00	5,20	9,85

On trouve que les variations de log K_1 en fonction de l'inverse de la température Kelvin admettent une régression linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,998. Par identification avec l'expression d'Arrhénius, on en tire l'énergie d'activation du processus de dissociation du nitrure :

$$E_1 = 110 \text{ kcal/mole.}$$

En ce qui concerne la sublimation du germanium formé par thermolyse, les isothermes de la figure 1 devraient permettre d'isoler les paramètres

cinétiques du phénomène aux stades avancés de la réaction. On observe en fait un frittage des grains, s'accentuant en cours d'essai ou avec la température, surtout au-delà de 820°C, qui interdit toute étude cinétique. Devant l'imprécision des données de la littérature ([6]) qui mentionne seulement des températures de sublimation commençante de 760°C sous vide ou de 800°C dans l'hydrogène, nous avons envisagé une nouvelle expéri-

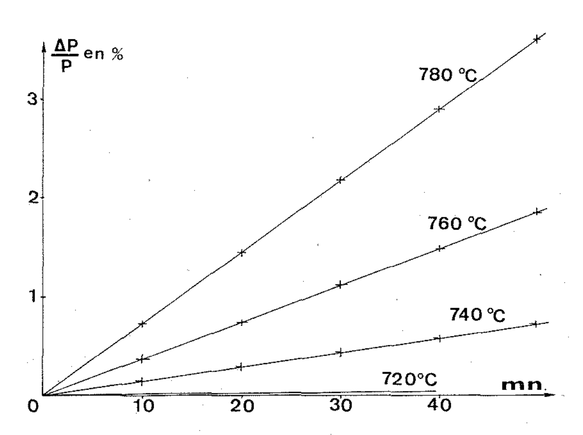


Fig. 3. — Sublimation du germanium dans l'azote.

mentation en opérant sur du germanium pur, à température suffisamment basse pour éviter le frittage et réduire la vitesse de sublimation, de façon à ce que la surface réactive reste pratiquement constante.

Nos résultats, obtenus par thermogravimétrie en atmosphère d'azote à partir d'un germanium pulvérulent, de surface spécifique 0,33 m^2/g, sont représentés sur la figure 3.

On voit que la perte de poids des échantillons suit une loi linéaire du temps à toute température entre 720 et 780°C, ce qui implique un régime pur de réaction. L'influence de la température sur la constante de vitesse obéit par ailleurs à la loi classique d'Arrhénius

$$\log K_2 = A - \frac{E_2}{2,3\,RT}$$

qui permet le calcul de l'énergie d'activation : $E_2 = 85$ kcal/mole. Une telle valeur recoupe celle obtenue par Searcy ([7]) lors de l'étude de la vaporisation du germanium sous vide à partir de la méthode d'effusion de Knudsen ($84,0 \pm 1,5$ kcal/mole).

Précisons enfin que la phase α du nitrure Ge_3N_4 est thermiquement la moins stable comme le montrent les diffractogrammes de rayons X réalisés en cours d'essai. Par exemple, la teneur en phase α, initialement de l'ordre de 90 % (*fig.* 2 *a*), tombe à 55 % après 4 h de chauffe à 820°C (*fig.* 2 *b*).

C'est la première fois qu'une différence de réactivité entre les variétés allotropiques α et β du nitrure de germanium est mise en évidence.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) G. H. Morey et W. C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3603.
(2) R. Juza et H. Hahn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 133.
(3) R. Schwarz et P. Schenk, *Chem. Ber.*, 63, 1929, p. 296.
(4) W. C. Johnson et G. H. Ridgely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2395.
(5) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 465.
(6) E. C. Baugham, *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.*, 7, 1953, p. 121.
(7) A. W. Searcy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4789.

Laboratoire de Chimie minérale
et Cinétique hétérogène,
Faculté des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,* 87-*Limoges,*
Haute-Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse du chlorure de féruloylcholine.*

Note (*) de Mme **Avra Psarréa-Sandris**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

On rapporte les essais effectués pour la synthèse du chlorure de féruloylcholine (**1**). L'acide acétylférulique a été utilisé comme matière de départ, le groupement acétyle étant hydrolysé par la suite sélectivement.

Dans une communication antérieure ([1]), la préparation d'esters basiques d'acides cinnamiques, en vue d'un examen pharmacologique, a été rapportée. Nous nous sommes intéressée, par la suite, à la synthèse d'esters basiques d'acides hydroxycinnamiques (phénoliques), pour deux raisons :

1° peu d'esters basiques d'acides phénoliques ont été examinés jusqu'à présent, bien que des propriétés pharmacologiques variées soient connues pour les esters basiques d'acides aromatiques;

2° des sels d'ammonium quaternaire, correspondant à des esters basiques d'acides alcoxy- et hydroxy-cinnamiques, tels que la sinapine ([2]) et en 1969 ([3]) le chlorure de féruloylcholine (**1**), ont été isolés des plantes.

$(CH_3O)_3C_6H_2-CH{=}CH-CO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3OH^-$ Sinapine

$CH_3O(HO)C_6H_3-CH{=}CH-CO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3Cl^-$ **1**

Au cours de ce travail, Pagani et Romussi ([4]) ont communiqué la synthèse du produit naturel **1**, ainsi que celle d'esters basiques de constitution analogue. Ceci nous incite à rapporter nos propres essais d'autant que les méthodes employées diffèrent de celle des auteurs précédents. Cette dernière consiste en la réaction directe du sel de sodium de l'acide férulique avec le diméthylamino-2-chloréthane, dans le diméthylformamide, ce qui conduit après chromatographie à l'ester basique correspondant (Rdt 30 % en iodométhylate **5**). Par cette même réaction, nous avions synthétisé antérieurement ([1]) le chlorhydrate correspondant **4** dans l'alcool isopropylique (Rdt 15 %).

Afin d'améliorer ce faible rendement, il convient de protéger au préalable la fonction phénolique de l'acide férulique, sous la forme d'acide acétylférulique (**2**), isomère *trans*, F 198-201° [F 194-196° ([5])], ce qui permet de

(I) AcO–Ar–CH=CH–CO_2H **2**

AcO–Ar– ≡ AcO–(benzene ring, MeO)– ; HO–Ar– ≡ HO–(benzene ring, MeO)–

2 → 1. $SOCl_2$; 2. $HOCH_2CH_2NMe_2$ (85 %) →

AcO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2NMe_2$,HCl **3**

3 → HCl conc/MeOH (72 %) → HO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2NMe_2$,HCl **4**

3 → 1. KOH/MeOH, 2. MeI (57 %) → HO–Ar–CH=$CHCO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3I^-$ **5**

5 → AgCl (67 %) → **1**

(II) AcO–Ar–CH=CH–CO_2H **2** → 1. $SOCl_2$, 2. $HOCH_2CH_2\overset{+}{N}Me_3Cl^-$ (20 %) → AcO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3Cl^-$ **6** → HClN/MeOH (45 %) → HO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3Cl^-$ **1**

2 → 1. $SOCl_2$; 2. $HOCH_2CH_2Cl$ (66 %) →

(III) AcO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2Cl$ **7** → NaI/MeCOEt (54 %) → AcO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2I$ **8** → Me_3N (74 %) → AcO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3I^-$ **9**

9 → HCl conc/MeOH (63 %) → HO–Ar–CH=CH–$CO_2(CH_2)_2\overset{+}{N}Me_3I^-$ **5**

procéder à l'estérification par l'intermédiaire du chlorure d'acide correspondant [5]. La désacétylation ultérieure a été effectuée, après divers essais, par deux méthodes d'hydrolyse sélective : soit en milieu alcalin, par la potasse méthanolique, soit en milieu acide, par une solution méthanolique d'acide chlorhydrique, sous des conditions bien contrôlées [6].

Dans un premier essai (schéma des réactions, I), une méthode classique d'obtention de **1** a été suivie [*cf.* la synthèse de la sinapine par Späth [7]], par l'intermédiaire du chlorhydrate **3** (F 146-149°). On peut alors observer une hydrolyse particulièrement facile des deux groupements ester : soit par traitement du composé **3** par une solution de NaOH à 5 % pendant 30 mn à la température ambiante, ce qui donne, après acidification, l'acide férulique; *soit au contraire, traitement du* sel **3** *dans* l'alcool *méthylique par* l'acide chlorhydrique concentré (environ 5 mmoles de **3** dans 40 ml de méthanol, contenant 1 ml HCl conc., à reflux pendant 10 mn, etc.), ce qui conduit au chlorhydrate phénolique **4** (F 163-167° déc.). De même, traitement du sel **3** dans KOH/MeOH (4 équivalents de KOH en solution 0,1 N dans le méthanol, à 50-60° pendant 1 h, neutralisation avec de l'acide acétique, etc.), suivi de réaction avec l'iodure de méthyle dans l'acétone, conduisant à l'iodométhylate correspondant **5** (F 217-220° déc.). La transformation de **5** en **1** (F 201-203°) [F 203-205° [3], [4]] a été effectuée par le chlorure d'argent [8]. Les deux méthodes de désacétylation, ci-dessus, ont été employées pour la synthèse de produits analogues à **4** et **5**, avec des rendements de 40 à 60 % [9].

Dans un deuxième essai (schéma II), le chlorure de l'acide acétylférulique (**2**) a réagi avec le chlorure de choline [*cf.* [10]]. Le sel de choline obtenu **6** (F 194-201°), a été désacétylé par HCl N/MeOH (2 mmoles de **6**, dans 10 ml de méthanol contenant 2, 5 ml d'acide chlorhydrique N, reflux pendant 1 h, etc.), conduisant ainsi au chlorure **1** avec un rendement de 45 %.

Enfin un troisième essai de synthèse de **1** (schéma III) a été effectué par l'intermédiaire de l'ester β-chloroéthylique **7** (F 110-113°) (après chromatographie sur alumine neutre, élution au benzène), qui a été transformé en dérivé iodé correspondant **8** (F 134-137°) et celui-ci en sel quaternaire de l'acétoxyester **9** (F 166-171° déc.). La désacétylation de ce dernier a été conduite en milieu acide comme précédemment (HCl conc./MeOH, reflux pendant 1 h).

La désacétylation d'esters de l'acide acétylférulique, dans ces conditions d'hydrolyse, constitue le point principal des réactions rapportées ci-dessus; elle peut s'appliquer à la préparation d'esters basiques d'acides phénoliques, obtenus souvent avec de bien faibles rendements par synthèse directe. Cette méthode de désacétylation douce et sélective a été utilisée avec succès pour la préparation d'autres dérivés de l'acide férulique [9].

Les analyses de tous les produits préparés sont en accord avec la théorie et les données spectroscopiques correspondent bien aux structures proposées. Un Mémoire complet sera publié dans un autre recueil.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) G. Tsatsas, A. Psarréa-Sandris et C. Sandris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2612.
(2) J. Gadamer, *Arch. Pharm.*, 235, 1897, p. 93.
(3) F. Pagani et G. Romussi, *Il Farmaco, Ed. Sci.*, 24, 1969, p. 257.
(4) F. Pagani et G. Romussi, *Il Farmaco, Ed. Sci*, 25, 1970, p. 727.
(5) L. S. Fosdick et A. C. Starke Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3352.
(6) Pour l'hydrolyse sélective de la fonction acétyle, *voir* entre autres : L. Birkofer, C. Kaiser, H. Kosmol, G. Romussi, M. Donike et G. Michaelis, *Ann. Chem.*, 699, 1966, p. 223; M. Shimizu, G. Ohta, S. Kitahara, G. Tsunoo et S. Sasahara, *Pharmaceutical Bulletin* (Tokyo), 5, 1957, p. 36; G. Ohta et M. Shimizu, *Ibid.*, 5, 1957, p. 40.
(7) E. Späth, *Monatshefte*, 41, 1920, p. 271.
(8) *Organic Syntheses*, Coll. Col. IV, J. Wiley and Sons Inc., New-York, 1963, p. 84.
(9) Résultats non publiés.
(10) J. F. Halverstadt, W. R. Hardie et A. R. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3618.

Laboratoire
de Chimie pharmaceutique
de l'Université d'Athènes,
104, *rue Solonos,*
Athènes-144, *Grèce.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage direct des* N-*benzyl dihydro*-5.6 *phénanthridines aux phénanthridones correspondantes* ([1]). Note (*) de

MM. **Anastase Michailidis**, **Jean-Paul Brouard** et **Albert Resplandy**,

transmise par M. Roger Heim.

En chauffant la benzyl-5 (N, N-diméthylméthylamino)-7 dihydro-5.6 phénanthridine en présence de charbon palladié, on peut obtenir la phénanthridine débenzylée en 5 correspondante, mais le procédé est très limité. Le traitement du même produit par le perchlorate de triphénylméthyle en milieu acétique donne un sel de phénanthridinium; celui-ci, en milieu basique et à chaud, se transforme directement en phénanthridone qui peut être ultérieurement débenzylée. Le mécanisme des réactions et la généralisation du procédé sont examinés.

Pour réaliser la synthèse de méthylamino-7 phénanthridones-6 (V) nous partons de l'acide N-benzylphénanthridone-6 carboxylique-7 (I, R = $CH_2C_6H_5$). *Via* le chlorure d'acide nous obtenons des dérivés carbamoyl-7 (II) lesquels sont réduits par l'hydrure de lithium et d'aluminium en méthylamino-7 dihydro-5.6 phénanthridine (III). Le passage aux phénanthridones devait normalement être envisagé en deux temps, par l'intermédiaire des phénanthridines (IV), aucun exemple d'oxydation directe de dihydro-5.6 phénanthridines n'ayant, à notre connaissance, été décrit.

I, II, III, IV, V

Dans une Note précédente ([2]), nous avons indiqué que, s'il était indispensable de passer par l'acide N-benzylé, la débenzylation s'effectuait sans difficulté par le sodium dans l'ammoniac liquide. Cette débenzylation pouvant en outre s'effectuer au stade I ou au stade III, nous avons disposé pour nos essais d'oxydation de dihydro-5.6 phénanthridines avec ou sans benzyle sur l'azote hétérocyclique.

En chauffant à 250°C la benzyl-5 (N, N-diméthylméthylamino)-7 dihydro-5.6 phénanthridine (III, R = $CH_2C_6H_5$; R' = CH_3) en présence de charbon palladié d'après la technique de Badger et coll, nous avons obtenu la (N, N-diméthylméthylamino)-7 phénanthridine (IV ; R' = CH_3)

chlorhydrate, F 228°C (éther); infrarouge 2 700, 2 800 et 2 870 cm^{-1} $\left(-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\right)$, 1640 cm^{-1} (C=N), 1640 cm^{-1} (Ph.); ultraviolet : λ_{max} (éthanol), 296, 306, 335 et 352 nm; RMN, singulet à $2{,}50.10^{-6}$ (6 protons des CH_3), massif centré à $6{,}80.10^{-6}$ (7 protons aromatiques), singulet à $9{,}15.10^{-6}$ (1 proton N = CH —); *m/e* (base) = 193. Le rendement n'ayant été que de 64 %, nous avons voulu l'améliorer en augmentant la proportion de charbon palladié, mais nous avons alors obtenu une substance, F 88°C identifiée par ses données spectrales (infrarouge, ultraviolet RMN, masse) à la méthyl-7 phénanthridine préparée par Kenner et coll. ([4]). D'autre part, avec l'homologue diéthylé (III, R = $CH_2C_6H_5$ R' = C_2H_5), nous n'avons systématiquement obtenu que la méthyl-7 phénanthridine. Ce procédé ne pouvait donc pas convenir.

Nous avons encore obtenu la (N, N-diméthylméthylamino)-7 phénanthridine en chauffant, selon Bonthrone et Reid [([5]), ()[6]], une solution acétique de (N, N-diméthylméthylamino)-7 dihydro-5,6 phénanthridine (III, R = H R' = CH_3) et de perchlorate de triphényl méthyle en quantités équimoléculaires puis en épuisant à l'éther le milieu réactionnel dilué par de l'eau et alcalinisé. Rdt 75 %.

Lorsque l'on opère ainsi avec le dérivé N-benzylé correspondant, par simple refroidissement de la solution acétique il se sépare des cristaux, F 268°C, dont le spectre infrarouge montre qu'il s'agit du perchlorate d'une base quaternaire sans carbonyle : large bande centrée à 3 600 cm^{-1} $\left(\gg N^{+}\right)$, zone d'absorption entre 2 900 et 3 100 cm^{-1} ($-CH_2C_6H_5$), bande centrée à 2 640 cm^{-1} $\left(-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\right)$, pas d'absorption entre 1610 et 2 640 cm^{-1} (absence de CO), trois bandes à 1570, 1590 et 1610 cm^{-1} (Ph.), forte absorbtion avec trois bandes à 1070, 1100 et 1140 cm^{-1} (ClO_4). Rdt 70 %. Ce perchlorate a été traité par une solution aqueuse ammoniacale à l'ébullition que l'on a ensuite épuisée à l'éther. L'extrait éthéré amené à sec et repris par le méthanol a donné des cristaux incolores, F 115°C, dont le spectre ultraviolet présente l'absorption caractéristique des phénanthridones λ_{max} (éthanol), 334 et 349 nm et le spectre infrarouge comporte la bande du carbonyle hétérocyclique à 1640 cm^{-1}. La spectrographie de masse (pickmatching) a confirmé la formule $C_{23}H_{22}ON_2$ de la benzyl-5 (N, N-diméthylméthylamino)-7 phénanthridone (V, R = $CH_2C_6H_5$; R' = CH_3).

Pour élucider le fait que sur le spectre de masse du perchlorate, F 268°C, apparaît le même pic moléculaire *m/e* = 342 que sur le spectre de masse de la phénanthridone correspondante, nous avons repris nos expériences en partant de N-benzyldihydro-5.6 phénanthridine, préparée en réduisant la N-benzyl phénanthridone par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Nous avons obtenu le perchlorate de N-benzyl phénanthridinium, F 248°C (éthanol), $C_{20}H_{16}O_4NCl$.

Analyse : calculé %, C 65,22; H 4,33; O 17,31; N 3,78; Cl 9,61; trouvé %, C 65,14; H 4,45; O 17,17; N 3,67; Cl 9,70.

Infrarouge : bandes à 3 350 3 000, 1 620, 1 580 et 1 570 cm^{-1}, large zone d'absorption entre 1 060 et 1 140 cm^{-1}, pas de bande CO. Rdt 85 %.

Par traitement avec une solution ammoniacale le perchlorate de N-benzylphénanthridinium a donné de la N-benzylphénanthridone, identifiée avec un échantillon de référence (point de fusion en mélange infrarouge, ultraviolet). Sur le spectre de masse du perchlorate de N-benzylphénanthridinium et de la phénanthridone apparaît encore le même $m/e = 285$.

De l'ensemble des expériences effectuées avec le perchlorate de triphényl méthyle nous déduisons :

a. avec toutes les dihydro-5,6 phénanthridines, conformément au mécanisme proposé par Bonthrone et Reid (5), l'un des hydrogènes en 6 est déplacé et il se forme le perchlorate d'une forme carbonium (VI) en équilibre avec une forme immonium (VII);

b. dans le cas des dihydro-5.6 phénanthridines non substituées à l'azote hétérocyclique, lorsqu'on passe en milieu alcalin il se forme transitoirement une base quaternaire instable (VIII) qui se déshydrate en phénanthridine (IX);

c. dans le cas des dihydro-5.6 phénanthridines N-benzylées, il ne peut y avoir de déshydratation directe. En milieu alcalin il y a équilibre entre la forme ionique de la base quaternaire et une forme covalente carbinol (X) [(7), (8)]. Or cette forme carbinol est particulièrement oxydable.

Pictet et Patry [9] ont déjà constaté en 1902 que le simple traitement de l'iodure de méthylphénanthridinium par de la soude aqueuse chaude provoque la formation de N-méthylphénanthridone. De même, Kondo et Uyeo [10] sont passés avec un bon rendement de l'iodure de N-méthyl-dioxyméthylène-8.9 phénanthridinium à la phénanthridone correspondante par chauffage dans de la soude aqueuse additionnée de ferricyanure de potassium. Ces faits expérimentaux sont pleinement en accord avec les résultats que nous avons obtenus;

d. le carbone en 6 constitue un site particulièrement sensible lorsque l'azote hétérocyclique est substitué, ce qui peut expliquer l'oxydation en phénanthridone dans le spectromètre de masse corrélativement à la décomposition de l'anion perchlorique.

Si on rappelle que le passage des phénanthridines aux phénanthridones exige encore un traitement risquant d'être préjudiciable à certains des substituants fixés sur le squelette hétérocyclique, on apprécie tous les avantages que présente le procédé au perchlorate de triphénylméthyle.

(*) Séance du 30 août 1971.

(1) Travail effectuée en coopération avec la D. R. M. E.

(2) A. Resplandy, A. Michaïlidis et J. P. Brouard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 781.

(3) G. M. Badger, J. M. Seidler et B. Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3210.

(4) J. Kenner, W. H. Ritchie et F. S. Statham, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1169.

(5) W. Bonthrone et D. H. Reid, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2773.

(6) W. Bonthrone et D. H. Reid, *Chem. and Ind.* (London, 1960, p. 1192.

(7) C. K. Tinkler, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 856.

(8) M. H. Palmer, *The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds*, Edward Arnold (Londres), 1967, p. 250.

(9) A. Pictet et E. Patry, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 2534.

(10) H. Kondo et S. Uyeo, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 1760.

Laboratoire de Chimie,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des di-(thiényl-2)-2.3 diol-2.3 butane et du diméthyl-4.8 benzo-(-1.2-b; 4.5-b') dithiophène.* Note (*) de MM. **Michel Hebert** et **Claude Caullet**, présentée par M. Henri Normant.

L'origine du diméthyl-4.8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène obtenu au cours de la déshydratation des substrats de la réduction duplicative de l'acétyl-2 thiophène, est établie. L'isomère racémique du di-(thiényl-2)-2.3 diol-2.3 butane a été isolé et identifié. La déshydratation de ces α-glycols bitertiaires conduit, soit à la formation de pinacolone soit à celle d'éthers.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons identifié le composé cyclisé (V) issu de la réduction duplicative électrochimique [([1]), ([2])] ou chimique de l'acétyl-2 thiophène (I).

Me S S Me (V)

Diméthyl-4.8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène.

Cette substance n'est pas le résultat d'une double déshydratation de l'un ou de l'autre des α-glycols (II), comme nous en avions émis l'hypothèse ([1]).

La cétone (I) a été réduite selon la méthode de réduction duplicative proposée par H. Backer ([3]). L'huile brute (A) obtenue au cours de cette préparation, soumise à l'action de différents déshydratants : (mélange acide acétique, anhydride acétique; acides borique et oxalique) ou à une thermolyse, fournit un peu du produit cyclisé (V). A partir de l'huile A, nous avons isolé les α-glycols (méso et racémique), et la di-(thiényl-2)-2.2 butanone-3 (III), dont la déshydratation par les différents déshydratants précédents ou par thermolyse en phase vapeur (C.P.V. SE 30, 250°C) ne fournit pas de composé (V). Par contre, l'huile A débarassée des α-glycols et de la cétone III et soumise au même traitement produit le composé (V) en quantité notable.

Mécanisme de réduction duplicative :

S —CO—Me (I) $\xrightarrow{e^-}$ S —Ċ—O⊖ Me A• ⟷ S =C—O⊖ Me B• ⟷ S =C—O⊖ Me C•

Mécanisme 1 : $A^{\cdot} + {}^{\cdot}A \xrightarrow{2H^+}$ AA (α-glycols) (II),

Mécanisme 2 : $A^{\cdot} + {}^{\cdot}B \xrightarrow{2H^+}$ AB (γ-diol) (IV*a*) ⇌ (γ-cétol) (IV*b*).

Nous n'avons pas relevé la présence d'ε-dione qui résulterait de la duplication (C˙ + ˙C), mais nous avons constaté que les α-glycols et en particulier l'isomère D-L, se déshydrataient avec facilité en pinacolone (III) dans le milieu réactionnel selon le mécanisme de transposition pinacolique de H. Meerwein [4].

$$\underset{\text{(II)}}{\text{Th—C(OH)—Me} \atop \text{Th—C(OH)—Me}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{(III)}}{(\text{Th})_2\text{C(COMe)Me}} \qquad (\text{Th} = \text{thiophène})$$

Caractéristiques des substances réduites ou déshydratées :

	α-glycol (II)				Pinacolone (III)		γ-cétone (IV*c*)	
Rdt %.	méso 22		D-L 6		48		5	
Caractéristiques.	F 120°C (MeOH) Kofler		F 74°C (cycloh.)		F 30°C (Et OH) Tottoli		Liquide rouge C. P. V.	
Analyses.			C	H	C	H	C	H
	Calc. %		56,61	5,51	61,00	5,08	61,00	5,08
	méso tr. %		56,6	5,6	61,1	5,0	61,1	5,2
	D-L tr. %		56,7	5,5	–	–	–	–

Analyses spectrales :

1° *Infrarouge* :

α-glycol (méso). — ν (C—O) alc. tert. : 1111 cm^{-1}; δ (OH) : 1443 cm^{-1}; γ (OH) : 635 et 643 cm^{-1}; ν (OH) : 3540 et 3559 cm^{-1}; ν_a et ν_{as} (CH_3) : 2 894, 2 937, 2 985 et 2 994 cm^{-1}.

α-glycol (D-L). — ν (C—O) alc. tert. : 1131 cm^{-1}; δ (OH) : 1447 cm^{-1}; γ (OH) : 640 et 642 cm^{-1}; ν (OH) : massif; pic à 3 477 cm^{-1}; ν_s et ν_{as} (CH_3) : 2 874, 2 941, 2 994 et 3 007 cm^{-1}.

Pinacolone. — ν (C=O) : 1709 cm^{-1}; δ (CH_3) : 1372 cm^{-1} ($COCH_3$); ν_s et ν_{as} (CH_3) : 2 895, 2 915 et 2 985 cm^{-1}.

γ-cétone. — ν (C=O) : 1672 cm^{-1}; δ (CH_3) : 1361 cm^{-1} ($COCH_3$).

2° *RMN* :

α-glycol (méso). — CH_3 : $\delta = 1{,}65.10^{-6}$; OH : $\delta = 2{,}85.10^{-6}$; H_3 et H_4 entre 6,8 et $7{,}05.10^{-6}$ (complexe), H_5 à $7{,}2.10^{-6}$; $J_{5-4} = 5$ Hz et $J_{5-3} = 1{,}5$ Hz.

α-glycol (D-L). — CH_3 : $\delta = 1{,}6.10^{-6}$; OH : $2{,}6.10^{-6}$; H_3 et H_4 entre 6,6 et $6{,}9.10^{-6}$ (complexe) H_5 à $7{,}2.10^{-6}$; mêmes constantes de couplage que pour l'isomère méso.

Pinacolone. — CH_3 ($COCH_3$) : $\delta = 2.10^{-6}$; CH_3 : $\delta = 2{,}16.10^{-6}$; massif thiophénique entre 6,9 et $7{,}3.10^{-6}$.

CH_3 : $\delta = 1{,}62$ et $2{,}4.10^{-6}$; H_a et H_b : $\delta = 5{,}7$ et $6{,}2.10^{-6}$; H_c : $6{,}6.10^{-6}$; $J_{ab} = 10$ Hz; $J_{ac \text{ ou } bc} = 0$ et $J_{ac} = 2$ Hz; massif thiophénique entre 6,9 et $7{,}4.10^{-6}$.

Le glycol racémique est plus sensible à la déshydratation que l'isomère méso.

L'action de l'acide oxalique, en milieu alcoolique donne des éthers dont le radical alkyle dépend de l'alcool choisi.

$$\alpha\text{-glycol (meso)} \xrightarrow[\text{ROH}]{\text{HOOC—COOH}} \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Th—C—OR} \\ | \\ \text{Th—C—OR} \\ | \\ \text{Me} \end{array}$$

(R = CH_3; C_2H_5 : F 144 et 146°C). Les analyses organiques et spectrales (infrarouge et RMN) confirment ces structures.

Dans des solvants non hydroxylés, la réaction de transposition est préférentielle. Nous n'avons jamais observé de dérivés isostères de l'indène, ni de composés à motif butadiène lors des opérations de déshydratation des α-glycols.

Quant au diméthyl-4.8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène, il est très certainement issu du γ-diol (IV*a*) par une succession de déshydratations des substances énolisées.

A notre connaissance aucune réaction duplicative par voie chimique de l'acétyl-2 thiophène, n'a été réalisée avec succès ([5]). Un travail en cours, vise l'étude chimique et biochimique des dérivés en position 4.8 du benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

([1]) C. Caullet, Mme Salaün et M. Hébert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 228.
([2]) C. Caullet, J. M. Bessin et J. C. Bodard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1848.
([3]) H. J. Backer, W. Stevens et J. R. Vanderbij, *Rec. Trav. Chim.*, 59, 1940, p. 1141.
([4]) H. Meerwein, *Ann. Chem.*, 396, 1912, p. 200.
([5]) N. D. Heindel, *J. Hétérocyclic. Chem.*, 3, 1966, p. 379.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide chlorhydrique sur quelques époxydes α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Sauleau**, **Hervé Bouget** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les époxydes secondaires-secondaires éthyléniques conduit à des chlorhydrines, tandis que les époxydes secondaires-tertiaires ou primaires-tertiaires s'isomérisent en dérivés carbonylés conjugués.

1. Préparation des chlorhydrines-1.2 α-éthyléniques. — Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la préparation des chlorhydrines-1.2 α-éthyléniques selon la réaction

$$R{-}CHCl{-}CO{-}R' + R''{-}C(MgBr){=}CH{-}R'''$$
$$\rightarrow R{-}CHCl{-}C(OH)(R'){-}C(R''){=}CH{-}R'''.$$

Afin d'élargir notre étude nous avons dû préparer de nouvelles chlorhydrines de ce type, particulièrement celles issues de chloro cétones.

Tableau I

R	R′	R″	R‴	É (°C/mm Hg)	n_D^t	d_t	Rdt %
CH_3	CH_3	H	H	$54\text{–}55/_{16}$	$1{,}4581/_{26}$	$1{,}0317/_{26}$	60 % ([2])
CH_3	CH_3	H	CH_3	$68\text{–}70/_{16}$	$1{,}4642/_{23}$	$1{,}0103/_{23}$	65 % ([2])
H	C_6H_5	H	CH_3	Non isolées à l'état pur			
H	C_6H_5	CH_3	H				

2. Préparation des époxydes α-éthyléniques. — Ils résultent de la déhydrohalogénation à l'aide de soude ([3]) des chlorhydrines selon la réaction

$$R{-}CHCl{-}C(OH)(R'){-}C(R'') = CH{-}R''' + NaOH$$
$$\rightarrow R{-}\overset{\diagup O \diagdown}{CH{-}C}(R'){-}C(R''){=}CH{-}R''' + H_2O + NaCl.$$

Tableau II

R	R′	R″	R‴	É (°C/mm Hg)	n_D^t	d_t	Rdt %
C_2H_5	H	H	H	$108\text{–}109/_{760}$	$1{,}4218/_{21}$	$0{,}8498/_{21}$	64
C_2H_5	H	CH_3	H	$44/_{33}$	$1{,}4293/_{20}$	$0{,}8483/_{20}$	80
C_2H_5	H	H	CH_3	$54/_{30}$	$1{,}4382/_{20}$	$0{,}8559/_{20}$	66
H	CH_3	H	H	$80/_{760}$	$1{,}4166/_{22}$	$0{,}8563/_{22}$	72 (*)
H	CH_3	CH_3	H	$45/_{100}$	$1{,}4258/_{21}$	$0{,}8607/_{21}$	80
H	CH_3	H	CH_3	$50\text{–}51/_{100}$	$1{,}4238/_{21}$	$0{,}8560/_{21}$	70
CH_3	CH_3	H	H	$47/_{115}$	$1{,}4192/_{25}$	$0{,}8421/_{25}$	55
CH_3	CH_3	H	CH_3	$60\text{–}62/_{85}$	$1{,}4258/_{26}$	$0{,}8387/_{26}$	75
H	C_6H_5	CH_3	H	$45/_{0,1}$	$1{,}5240/_{21}$	$1{,}0023/_{21}$	47 (**)
H	C_6H_5	H	CH_3	$51/_{0,2}$	$1{,}5299/_{21}$	$1{,}0089/_{21}$	46 (**)

(*) Déjà signalé dans la littérature ([4]).
(**) Rendement calculé à partir du dérivé carbonylé de départ ($C_6H_5{-}CO{-}CH_2Cl$), car la séparation de la chlorhydrine et de la cétone n'a pu être réalisée par distillation.

3. Action de l'acide chlorhydrique sur les époxydes. — L'action de l'acide chlorhydrique concentré [5] sur les époxydes α-éthyléniques conduit à deux réactions différentes selon la nature des substituants du cycle époxydique.

$$R{-}\underset{\displaystyle Cl}{CH}{-}\underset{\displaystyle OH}{C}(R'){-}C(R'')=CH{-}R'''$$

$$\rightarrow R{-}CH{-}C(R'){-}C(R'')=CH{-}R''' \text{ (époxyde, pont O entre CH et C)}$$

$$\xrightarrow{\text{Réaction }(a)} R{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}\underset{\displaystyle Cl}{C}(R'){-}C(R'')=CH{-}R'''$$

$$\xrightarrow{\text{Réaction }(b)} R{-}CO{-}C(R')=C(R''){-}CH_2{-}R'''$$

Réaction a. — L'acide chlorhydrique s'additionne aux époxydes secondaires-secondaires $R{-}CH{-}C(R'){-}C(R'')=CH{-}R'''$ (pont O entre CH et C) et conduit à des chlorhydrines isomères de position des chlorhydrines qui ont servi à la préparation des époxydes.

Tableau III

R	R′	R″	R‴	É (°C/mm Hg)	n_D^t	d_t	Rdt %
C_2H_5	H	H	H	60-61/$_{12}$	1,4632/$_{20}$	1,0380/$_{20}$	80
C_2H_5	H	CH_3	H	73-74/$_{13}$	1,4652/$_{24}$	1,0208/$_{24}$	78
C_2H_5	H	H	CH_3	38-39/$_{06}$	1,4662/$_{24,5}$	1,0123/$_{24,5}$	73

Par chromatographie en phase vapeur et résonance magnétique nucléaire nous avons montré l'unicité du sens d'ouverture du cycle époxydique.

Réaction b. — Les époxydes primaires-tertiaires (R=H) ou secondaires-tertiaires $R{-}CH{-}C(R'){-}C(R'')=CH{-}R'''$ (pont O entre CH et C) fournissent des dérivés carbonylés par l'intermédiaire d'un carbocation, le terme final de la réaction étant le composé conjugué.

Nous avons ainsi obtenu :

$C_2H_5{-}CH=\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CHO$ [$É_{33}$ 52-53; Rdt 57 %; n_D^{25} 1,4465; DNPH, F 162°C [6]],

$C_2H_5{-}CH=\underset{\displaystyle C_6H_5}{C}{-}CHO$ [$É_{0,5}$ 85-87; Rdt 55 %; n_D^{20} 1,5483; DNPH, F 199°C [7]],

$C_2H_5{-}CH=\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CO{-}CH_3$ ($É_{15}$ 57-58; Rdt 66 %; n_D^{26} 1,4500; DNPH, F 158°C).

qui semble ne pas avoir été décrit dans la littérature.

Dans les cas où R‴ = H et R″ = H ou CH_3 nous n'avons pu isoler les dérivés carbonylés qu'à l'état de dérivés cristallisés comme l'indique la littérature [4].

La stéréochimie des chlorhydrines isomères et leur action sur les amines et l'ammoniac feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) J. HUET, H. BOUGET et J. SAULEAU, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 430.
(2) A. CARISTAN et H. BODOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3232.
(3) *Organic syntheses*, Collective Volume I, 1951, p. 233-234.
(4) R. PUMMERER et W. REINDEL, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 338.
(5) R. G. KADESCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 41.
(6) V. GRIGNARD et P. ABELMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 7, 1910, p. 642.
(7) C. PRÉVOST et H. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 11, 1944, p. 225.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
Faculté Mixte de Médecine
et de Pharmacie,
boulevard du Professeur Léon-Bernard,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution nucléophile sur le carbone éthylénique. Synthèse des α-méthyl β-halogénocrotonates d'éthyle* cis *et* trans- *et des α-méthyl β-halogénovinylacétates d'éthyle.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Chalchat**, **Philippe Duteurtre**, **François Théron** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Les α-méthyl β-bromocrotonates d'éthyle *cis* et *trans* sont préparés par addition de brome aux esters angélique et tiglique suivie d'une déshydrohalogénation. Les composés vinylacétiques s'obtiennent par addition d'halogénures d'hydrogène au méthyl-2 butadiène-2.3 oate d'éthyle.

Dans le but d'étudier la réactivité des α-méthyl β-halogénocrotonates d'éthyle *cis* et *trans* et des α-méthyl β-halogénovinylacétates d'éthyle vis-à-vis des agents nucléophiles, nous avons été amenés à préparer quelques nouveaux composés halogénés en séries crotonique et vinylacétique α-méthylées :

$$\left.\begin{array}{l} CH_3—CX=C(CH_3)—Y \\ CH_2=CX—CH(CH_3)—Y \end{array}\right\} \begin{array}{l} X = F, Cl, Br, I; \\ Y = CN, CO_2Et. \end{array}$$

1. Préparation des α-méthyl β-halogénocrotonates d'éthyle *cis* et *trans*, (**) $\overset{\beta}{C}H_3—CX=C\begin{cases} CN \\ \underset{\beta'}{C}H_3 \end{cases}$.

a. α-méthyl β-chlorocrotonates d'éthyle cis *et* trans **1***a et* **1***b*. — Selon la littérature [(4), (5)], l'action de PCl_5 sur l'α-méthyl acétylacétate d'éthyle ne permet d'atteindre qu'un seul des stéréoisomères de l'α-méthyl β-chlorocrotonate d'éthyle et la configuration *cis* ou *trans* du produit obtenu n'a d'ailleurs pas été établie.

Tableau I

Caractéristiques RMN des dérivés **1, 2, 3** *et* **4**

	δ (10⁻⁶)					J (hertz)			
	α	β′	γ	γ_1	γ_2	β′γ	αβ′	αγ	$\gamma_1\gamma_2$
1 *a*.....	–	1,92	2,18	–	–	1,2	–	–	–
1 *b*.....	–	2,01	2,48	–	–	1,6	–	–	–
2′ *a*.....	–	2,00	2,40	–	–	1,1	–	–	–
2′ *b*.....	–	2,12	2,79	–	–	1,6	–	–	–
2 *a*.....	–	1,90	2,30	–	–	1,15	–	–	–
2 *b*.....	–	2,05	2,66	–	–	1,6	–	–	–
3 *b*.....	–	2,11	2,81	–	–	1,8	–	–	–
4 *a*.....	3,35	1,37	–	5,28	5,28	–	7	0,5	–
4 *b*.....	3,32	1,31	–	5,50	5,71	–	7	0,8	1,8
4 *c*.....	3,22	1,26	–	5,81	6,20	–	7	0,9	1,7

En fait nous avons pu montrer que la réaction précédente donne également naissance à une petite proportion (2 à 3 %) de l'autre isomère. Par examen des spectres de RMN (Tableau I) des deux isomères géométriques, il est alors facile d'attribuer la structure trans **1***b* au produit le plus abondant. Nous nous basons pour cette détermination sur le critère déjà utilisé en série crotonique [(1), [3)] indiquant que pour l'isomère *cis* (**) les protons du groupe méthyle terminal résonnent à un champ plus fort que ceux de l'isomère *trans*.

b. α-méthyl β-bromocrotonates d'éthyle cis *et* trans **2***a et* **2***b*. — Par *trans* addition du brome aux acides crotoniques α-méthylés *cis* et *trans* [(6), (7)] suivie d'une déshydrohalogénation sélective selon le procédé décrit par Buckles et Mock (7) on accède aux acides α-méthyl β-bromocrotoniques *cis* et *trans* **2'***a* et **2'***b* qui sont ensuite estérifiés. Les esters **2***a* et **2***b* sont isolés par distillation.

2*a* : $É_{21}$ 102 — 103°; litt. (8), $É_{51}$ 110°.

2*b* : $É_{10}$ 73 — 74°.

Les caractéristiques RMN des acides et esters β-bromés sont rapportées dans le tableau I.

c. α-méthyl β-iodocrotonate d'éthyle trans **3***b*. — Il résulte de l'action de l'acide iodhydrique sur le méthyl-2 butadiène-2.3 oate d'éthyle décrit par Bestmann (9). Il est isolé par CPV préparative; ses caractéristiques RMN sont données dans le tableau I.

Bien que ce produit n'ait été obtenu que sous une seule forme stéréo-isomère, la comparaison de son spectre de RMN avec ceux des composés chlorés et bromés correspondants *cis* et *trans* conduit à lui assigner une structure *trans*.

En premier lieu, la valeur de la constante de couplage J = 1,8 Hz entre les protons des groupements méthyle en α et β est très voisine de celle des composés bromés et chlorés *trans* pour lesquels la géométrie a été établie par d'autres méthodes. Cette constante est également plus élevée que celle des composés chlorés et bromés *cis* correspondants.

D'autre part selon une méthode déjà utilisée [(1), (3), (10)] l'examen des différences de valeurs des glissements chimiques obtenues entre dérivés chlorés et bromés de même géométrie et l'extrapolation au dérivé iodé permettent de confirmer la structure *trans* de ce dernier composé.

2. Préparation des α-méthyl β-halogénovinylacétates d'éthyle 4. — Les dérivés du type

$$\underset{H_2}{\overset{H_1}{}}\!\!>\overset{\gamma}{C}=\underset{X}{C}-\overset{\alpha}{\underset{\underset{\beta'}{CH_3}}{CH}}-CO_2Et \qquad (X=Cl : a;\ Br : b;\ I : c)$$

s'obtiennent facilement par addition d'halogénure d'hydrogène au méthyl-2 butadiène-2.3 oate d'éthyle. On agite pendant 1 h 30 mn à 60° un

TABLEAU II

Constantes physiques et infrarouges des dérivés **1** *à* **4**

	ν (cm⁻¹)		n_D^x		d_4^y		F (°C)
	C=C	C=O	x		y		
1 *b*........	1628	1717	20	1,4487	20	1,076	–
2′ *a*........	1612	1694	–	–	–	–	97–98
2′ *b*........	1610	1690	–	–	–	–	93–94
2 *a*........	1650	1720	20	1,4699	20	1,339	–
2 *b*........	1618	1708	20	1,4728	20	1,334	–
3 *b*........	1605	1720	23	1,5055	23	1,630	–
4 *a*........	1630	1740	23	1,4277	23	1,072	–
4 *b*........	1630	1745	23	1,4486	23	1,373	–
4 *c*........	1610	1640	23	1,4889	23	1,587	–

mélange équimoléculaire d'ester allénique et d'halogénure d'hydrogène en solution aqueuse. La formation des α-méthyl β-halogénovinylacétates d'éthyle attendus s'accompagne de celle des produits conjugués crotoniques correspondants. La proportion de produit non conjugué formé dans chaque réaction est respectivement 75, 63 et 50 % à partir de HCl, HBr et HI. Le rendement total en produit d'addition est d'environ 85 %.

Les constantes physiques et les caractéristiques infrarouges des produits décrits sont données dans le tableau II.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) F. THÉRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 278.
(2) F. THÉRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 285.
(3) J.-C. CHALCHAT, F. THÉRON et R. VESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4486.
(4) R. GEUTHER, *Z. Chem.*, 14, 1871, p. 337.
(5) D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. H. VERNON et R. F. H. WHITE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2349.
(6) A. MICHAEL et J. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3684.
(7) R. E. BUCKLES et G. V. MOCK, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 680.
(8) S. M. KUPCHAN et A. AFONSO, *J. Org. Chem.*, 313, 1900, p. 243.
(9) H. J. BESTMANN et H. HARTUNG, *Chem. Ber.*, II, 99, 1966, p. 1198.
(10) J. S. PIZEY et W. E. TRUCE, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 865.

(**) L'isomère *trans* (angélique) est celui pour lequel les groupements méthyle en position α et β sont en *trans*. Selon la terminologie utilisée en série crotonique [(1) à (3)], il correspondrait à un dérivé *cis*.

Groupe de Recherche
de Chimie Organique II,
U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines primaires et secondaires sur les tris (dialkylamino)-1,1,2 alcanes.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Jean-Yves Valnot**, transmise par M. Henri Normant.

Les amines primaires et secondaires réagissent avec la fonction géminée des triamines $R—CH(NR'_2)—CH(NR'_2)_2$. *On isole des α-aminoaldimines*

$$R—CH(NR'_2)—CH{=}NR''$$

par action des amines primaires $R''NH_2$, et des ène-1 diamines-1.2

$$R—C(NR'_2){=}CH(NR''_2)$$

par action des amines secondaires R''_2NH.

Les triamines-1,1,2 sont obtenues en faisant réagir les amines secondaires en excès sur les aldéhydes α-halogénés [(1), (2)]. Des procédés différents ont été utilisés pour la préparation des triamino-1,1,2 éthanes [(3), (4)]. Elles sont en général cristallisées et peu stables. Deux de leurs propriétés chimiques sont connues : l'hydrolyse et la décomposition thermique (1)

$$R—CH(NR'_2)—CH{=}O \xleftarrow{H_2O} \underset{T}{R—CH(NR'_2)—CH(NR'_2)_2} \xrightarrow{\Delta} \underset{E'}{R—C(NR'_2){=}CH(NR'_2)} + HNR'_2$$

Nous avons étudié l'action des amines primaires et secondaires.

Lorsqu'on injecte en chromatographie gazeuse une solution de trimorpholino-1,1,2 heptane dans la cyclohexylamine, on observe la formation d'un produit lourd unique qui n'est pas le dimorpholino-1,2 heptène, comme c'est le cas si le solvant est inerte, mais le cyclohexylimino-1 morpholino-2 heptane. En solution dans la pipéridine, on caractérise le pipéridino-1 morpholino-2 heptène-1.

$$C_5H_{11}—CH(N(CH_2CH_2)_2O)—CH{=}N—C_6H_{11} \xleftarrow{H_2N—C_6H_{11}} C_5H_{11}—CH(N(CH_2CH_2)_2O)—CH(N(CH_2CH_2)_2O)_2$$

$$C_5H_{11}—CH(N(CH_2CH_2)_2O)—CH(N(CH_2CH_2)_2O)_2 \xrightarrow{HN(CH_2)_5} C_5H_{11}—C(N(CH_2CH_2)_2O){=}CH—N(CH_2)_5$$

TABLEAU I

Aminoaldimines A, R—CH_b—CH_a=NR″ (N-morpholino sur CH_b)

R	R″	Conditions (*) Solvant	θ°C	Rdt (%)	É (°C)	IR (cm^{-1})	RMN (10^{-6}) H_a	H_b	Litt.
CH_3	n-C_4H_9	Toluène	100	65	84-85/$_{0,15}$	1675	7,6 (d)	»	
»	t-C_4H_9	»	90	48	69/$_{0,18}$	1670	7,5 (*d*)	2,9 (m)	
»	c-C_6H_{11}	Cyclo-hexylamine	133	53	114/$_{0,15}$	1670	7,6 (d)	2,8 (m)	
C_2H_5	t-C_4H_9	Toluène	100	43	90/$_{0,8}$	1670	7,45 (d)	2,8 (m)	
i-C_4H_9	c-C_6H_{11}	Cyclo-hexylamine	133	63	124-125/$_{0,7}$	1670	7,55 (d)	3,0 (m)	
n-C_5H_{11}	»	»	133	57	144-146/$_{1,0}$	1670	7,65 (d)	2,85 (m)	(6)
Ph	»	Benzène	80	20	$F_{déc}$ 78	1670	7,6 (d)	3,8	(6)

(*) 10^{-2} M de triamine dans 10 cm^3 d'amine sont ajoutés à 20 cm^3 de solvant inerte et 10 cm^3 d'amine portés à la température indiquée. On maintient 20 mn à cette température avant de distiller.

TABLEAU II

Ène-1 *diamines*-1,2 E, R—C(N-cycle X)=CH_a—NR''_2

R	X	R″	Rdt (%) (**)	É (°C)	IR (cm^{-1})	RMN (10^{-6}) H_a	Litt.
C_2H_5	O	N (n-Pr)$_2$	40	103-104/$_{0,75}$	1640	4,4	
i-C_4H_9	O	Pipéridino	42	112-113/$_{0,65}$	1650	4,75	(2b)
»	CH_2	Morpholino	32	118-120/$_{0,7}$	1640	4,75	(2b)
n-C_5H_{11}	O	Pipéridino	46	137/$_{0,7}$	1640	4,66	(2a)
Ph	CH_2	Morpholino	45	137-138/$_{0,6}$	1620	5,02 / 5,10	(7) / –
Ph	O	Pipéridino	35	138-140/$_{0,35}$	1620	5,17 / 5,20	(7) / –

(**) 10^{-2} M de triamine dans 10 cm^3 d'amine sont ajoutés à 20 cm^3 d'amine portés à reflux.

Ces observations nous ont incités à mettre au point une méthode simple d'accès aux α-aminoaldimines A et aux ène-1 diamines-1,2 à groupements aminés différents E, à partir des triamines T (5). La triamine en suspension

dans l'amine primaire ou secondaire est ajoutée à un excès de la même amine portée à une température suffisamment élevée pour provoquer sa fusion. Dans le cas d'amines volatiles, on a additionné un solvant inerte (benzène ou toluène), à point d'ébullition plus élevé. Les produits sont distillés immédiatement.

Les aldimines A et les ènediamines E isolées par ce procédé sont rassemblées dans les tableaux I et II. Leur pureté contrôlée par chromatographie gazeuse est, dans tous les cas, supérieure à 95 %. Il est nécessaire d'éviter les traces d'halohydrate d'amine qui favorisent les réactions ultérieures d'échange. Signalons enfin, qu'avec les amines secondaires encombrées telles que la di-isopropylamine, la di-isobutylamine et la tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine nous avons obtenu l'ènediamine E′ qui correspond à une décomposition de la triamine initiale, au lieu de l'ènediamine E à groupements aminés différents attendue.

Les aldimines et ènediamines décrites ont été caractérisées par leurs microanalyses, leurs propriétés spectrales et leurs produits d'hydrolyse, un aminoaldéhyde pour A, une aminocétone pour E. Dans plusieurs cas,

$$\underset{\text{A}}{\text{R—}}\underset{\text{NR}'_2}{\text{CH}}\text{—}\underset{\text{NR}''}{\overset{}{\text{CH}}} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{R—}\underset{\text{NR}'_2}{\text{CH}}\text{—}\underset{\text{O}}{\text{CH}} \qquad \underset{\text{E}}{\text{R—}}\underset{\text{NR}'_2}{\text{C}}\text{=}\underset{\text{NR}''_2}{\text{CH}} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{R—}\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\underset{\text{NR}''_2}{\text{CH}_2}$$

l'identification a été complétée par comparaison avec des échantillons préparés par des méthodes différentes [(6) pour A, (2) pour E]. Six termes sont nouveaux.

En ce qui concerne l'obtention de A et de E à partir de T, nous pouvons exclure la formation intermédiaire de E′ : les amines primaires et secondaires réagissent sur E′ beaucoup plus lentement que sur T et, dans certains cas, il a été montré que les secondaires substituaient préférentiellement le

$$\underset{\text{I}_\text{A}}{\text{R—}}\underset{\text{NR}'_2}{\text{CH}}\text{—}\underset{^{\oplus}\text{NR}''\text{H}}{\text{CH}} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{NR}''} \underset{\text{I}_{\text{E}'}}{\text{R—}}\underset{\text{NR}'_2}{\overset{\text{T}}{\text{CH}}}\text{—}\underset{^{\oplus}\text{NR}'_2}{\text{CH}} \xrightleftharpoons{\text{HNR}''_2} \text{R—}\underset{\text{NR}'_2}{\text{CH}}\text{—}\underset{^{\oplus}\text{NR}''_2\ \text{I}_\text{E}}{\text{CH}}$$

$$\text{I}_\text{A} \rightleftharpoons \text{A} \qquad \text{I}_{\text{E}'} \rightarrow \text{E}' \qquad \text{I}_\text{E} \rightarrow \text{E}$$

carbone 2 de E′ (2). Comme l'échange a lieu uniquement sur le carbone 1 de T, nous pouvons envisager la transformation de l'immonium $I_{E'}$ en I_A lorsque l'amine est primaire, en I_E lorsqu'elle est secondaire.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) A. Kirrmann, P. Duhamel et L. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.

([2]) *a.* P. Duhamel, L. Duhamel, J. L. Klein et A. Jarry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3883; *b.* A. Jarry, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1969; *c.* J. L. Klein, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1970.

([3]) A. Halleux et H. G. Viehe, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1726.

([4]) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Ple, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.

([5]) J. Y. Valnot, *Thèse de 3e cycle*, Rouen, 1971.

([6]) P. Duhamel, L. Duhamel et J. C. Legal, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 156; J. C. Legal, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1970.

([7]) L. Duhamel, P. Duhamel, H. Malandain et D. Lefèvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4642.

Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation d'arènes sur des aryl-4 hydroxy-2 butanolides-4.* Note (*) de MM. **Daniel Plusquellec**, **Michel Kerfanto** et **Frédéric Venien**, transmise par M. Henri Normant.

L'action d'arènes sur le phényl-4 hydroxy-2 butanolide-4, en présence d'$AlCl_3$, conduit à des acides diaryl-4.4 hydroxy-2 butanoïques; dans le cas du benzène, l'acide se cyclise en tétralone. On observe un phénomène d'échange lorsqu'on fait agir le benzène en excès sur des aryl-4 hydroxy-2 butanolides-4.

En présence de chlorure d'aluminium, l'action du benzène sur la γ-butyrolactone conduit à un mélange d'acide phényl-4 butanoïque et d'α-tétralone ([1]). Par contre, le phénol et l'anisole mènent à des produits différents : c'est ainsi que récemment Kadryov et Barashkin ([2]) ont obtenu les acides aryl-3 butanoïques, et ils ne signalent pas la formation de composés cyclisés. De leur côté, C. Broquet et coll. [([3]), ([4])] ont fait réagir divers arènes sur le diméthyl-3.3 hydroxy-2 butanolide-4; ils ont isolé dans tous les cas les acides aryl-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butanoïques, et presque toujours la tétralone correspondante.

Nous considérons ici le cas des aryl-4 hydroxy-2 butanolides-4 obtenus préalablement par P. Leroy ([5]). Les réactions sont réalisées en présence de chlorure d'aluminium qui s'est révélé être le catalyseur conduisant aux meilleurs rendements.

Le cas du phényl-4 hydroxy-2 butanolide-4 (I) a d'abord été étudié en détail. Le schéma de principe de la réaction est le suivant :

ArH + φ—CH—CH₂ (lactone : O—C(=O)—CHOH) $\xrightarrow{AlCl_3}$ (Ar)(φ)CH—CH_2—CHOH—CO_2H (+ tétralone : φ, OH, =O)

(I) (II) (III)

avec Ar : C_6H_5—, CH_3—C_6H_4—, CH_3O—C_6H_4—, Cl—C_6H_4—

Dans le cas des carbures les moins réactifs, il est possible de réaliser la condensation sans solvant, mais la formation de résines limite toujours les rendements; aussi avons-nous opéré dans CS_2 qui sert essentiellement de diluant. Dans ces conditions, le rendement en acide (II) est pratiquement quantitatif au bout de quelques heures de chauffage à reflux.

TABLEAU I

Solvant	Temps de chauffage (h)	Rdt % (II)	Rdt % (III)
Benzène	3	45	20
	5	20	40
Benzène + CS_2	3	90	0
	24	60	20
	63	40	35

a. Dans le cas où Ar *est le substituant phényle,* on recueille, outre l'acide (II), de la tétralone (III) (F 112°C; 2.4-DNP, F 250°C) en quantité variable suivant le temps de réaction (*voir* tableau I).

Les résultats de ce tableau indiquent clairement que le produit initial est l'acide diphényl-4.4 hydroxy-2 butanoïque, qui se cyclise ultérieurement en tétralone. D'ailleurs, en mettant cet acide dans les conditions de la réaction, on parvient effectivement à la tétralone (60 % au bout de 24 h de chauffage à reflux).

b. Dans le cas où Ar *est un phényle substitué,* on isole essentiellement des acides diarylbutyriques du type (II), qui se présentent le plus souvent sous forme d'huiles décomposables à la distillation et constituées de mélanges d'isomères (possibilité de diastéréo-isomères dus à la présence de deux carbones asymétriques; possibilité d'isomères ortho et para, principalement dans le cas de l'anisole).

Il a néanmoins été possible d'obtenir certaines fractions cristallisées dont les caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau II; leurs constitutions ont été confirmées par RMN et infrarouge.

TABLEAU II

$$(H_5C_6)(Ar)\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}HOH-CO_2H$$

Ar	F (°C)	Masse molaire calculée	Masse molaire trouvée	ν (CO) (**) (cm⁻¹)	RMN (10⁻⁶) (***) δ C<u>H</u> (n° 2)	RMN (10⁻⁶) (***) δ CH (n° 4)
C_6H_5—	130	256	253	1716	4,35	3,90
CH_3—C_6H_4—	108	270	272	1716	4,30	3,86
CH_3O—C_6H_4—	123	286	290	1718	4,25	3,98
Cl—C_6H_4—	(*)	290	293	1716	4,25	3,82

(*) Cet acide n'a pas été obtenu cristallisé; il a été purifié par des méthodes chimiques.

(**) Les spectres infrarouges ont été réalisés, en solution dans CCl_4, à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer », modèle 257.

(***) Pour réaliser les spectres RMN, on a utilisé un appareil « JEOL-JNM » C 60 H; le solvant est la deutéroacétone et la référence le tétraméthylsilane.

Des essais de synthèse de ces mêmes acides à partir des lactones para-phényl-substituées (IV) ont échoué. Par contre, on observe un phénomène d'échange, et on recueille dans les deux cas étudiés un mélange d'acide diphényl-4.4 hydroxy-2 butanoïque et de tétralone correspondante; la chromatographie en phase vapeur confirme la production de toluène ou de chlorobenzène. Le schéma de principe ci-après exprime la réaction :

$X—C_6H_4—CH—CH_2$ (O, CHOH, C=O) (IV) $\xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6\ (\text{excès})}$ $(C_6H_5)_2CH—CH_2—CHOH—CO_2H$; tétralone (C_6H_5, OH, O) $+ C_6H_5X$

avec X { Cl— ; CH_3— }

Ce phénomène d'échange est confirmé par les expérimentations suivantes (réalisées en présence d'un excès d'$Al\,Cl_3$) :

— l'acide diphényl-4.4 hydroxy-2 butanoïque se cyclise en tétralone par chauffage à reflux dans le mélange benzène —CS_2. Par contre, en l'absence de benzène, on ne recueille que des traces de produit cyclisé;

— l'acide (méthoxy-4′ phényl)-4 phényl-4 hydroxy-2 butanoïque se cyclise en phényl-4 hydroxy-2 tétralone par chauffage à reflux dans le mélange benzène —CS_2;

— en présence de benzène deutérié dans CS_2 à l'ébullition, pendant 24 h, l'acide diphényl-4.4 hydroxy-2 butanoïque comporte une forte proportion de phényle deutérié.

L'étude de ce phénomène d'échange est actuellement poursuivie au laboratoire, ainsi que la condensation de divers arènes sur d'autres hydroxy-lactones, sur des acétoxylactones, et sur des aminolactones.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) W. E. Truce et C. E. Olson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4721.
(2) C. S. Kadyrov et V. A. Barashkin, *Zh. Org. Khem.*, 4, (7), 1968, p. 1302.
(3) C. Broquet et R. Quelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1882.
(4) C. Broquet et J. Bedin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1335.
(5) P. Leroy, *Thèses*, Rennes, série B, no 25, 1968.

Service de Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie
de Rennes,
avenue du Général Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Participation d'un groupement ester carboxylique au déplacement du groupe phosphoryle dans un phosphonate.* Note (*) de MM. **René Seux** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de phosphite d'alcoyle, en présence d'alcool, aux α-cyanocinnamates d'éthyle ou de méthyle, conduit à des phosphonates esters qui peuvent être bromés en α du groupe ester. En milieu basique, le groupe phosphoryle de ces esters bromés est remplacé par un groupe alcoxy. On isole ainsi les acides α-cyano β-alcoxycinnamiques.

Les composés éthyléniques (I) gem-disubstitués par deux groupes électroattracteurs peuvent réagir avec les phosphites d'alcoyle. En solution alcoolique, on obtient aisément le phosphonate (II) avec X = CN, ou un mélange de diastéréoisomères (II) lorsque X = CO_2R (Rdt 80 %) ([1]).

Φ-CH=C(CN)(X) (I) —[$P(OR')_3$, R'OH]→ Φ-CH($PO(OR')_2$)—CH(CN)(X) (II)

(I) —[$P(OMe)_3$, CH_3CN]→ Φ-CH($\overset{\oplus}{P}(OMe)_3$)—$C^{\ominus}$(CN)(X) ⟶ Φ-CH($PO(OMe)_2$)—C(CN)(Me)(X) (III)

Si nous utilisons le benzène anhydre comme solvant, nous n'observons aucune réaction. Par contre, si le benzène est remplacé par l'acétonitrile anhydre, on isole exclusivement le phosphonate (III, X = CN, F 142°), ou un mélange de diastéréoisomères (III, X = CO_2R) qui n'ont pas été séparés (Rdt 60-65 %). La polarité assez élevée de l'acétonitrile stabilise la forme ionique résultant de l'attaque du phosphite sur l'éthylénique, permettant ainsi la réaction de méthylation que nous observons.

Tableau

Points de fusion des phosphonates bromés (IV).

X..........	CN	CO_2Me	CO_2Me	CO_2Et	CO_2Et
R'..........	Me	Me	Et	Me	Et
F (°C).......	114	130	108	98 ([2])	81 ([2])

Les phosphonates (II), traités par le brome, en présence de Na_2CO_3, conduisent aux dérivés bromés correspondants. Un seul diastéréoisomère est obtenu dans chacun des cas où $X = CO_2R$ (Rdt 85 %).

Le composé (IV), avec $R' = Me$ et $X = CN$ perd facilement HBr; ainsi, lors d'une ébullition, pendant quelques minutes dans le méthanol, il conduit à l'oléfine (V), F 88-89°. Les phosphonates (IV) avec $X = CO_2R$ sont plus stables; l'action à froid, du méthylate de sodium en solution normale est nécessaire pour obtenir le mélange d'oléfines isomères (V) correspondantes (Rdt 80-85 %).

$$\underset{\text{II}}{\Phi\text{-}\underset{\displaystyle PO(OR')_2}{CH}\text{—}CH(CN)X} \xrightarrow[Na_2CO_3]{Br_2} \underset{\text{IV}}{\Phi\text{-}\underset{\displaystyle PO(OR')_2}{CH}\text{—}CBr(CN)X} \longrightarrow \underset{\text{V}}{\Phi(R'O)_2PO\,C{=}C(X)CN}$$

Si les phosphonates (IV) avec $X = CO_2R$ sont traités par la soude alcoolique normale, on observe alors le remplacement du groupe phosphoryle par un groupe alcoxy et on obtient les acides [(VI), F 74° ou (VII), F 37°], (Rdt 40-45 %). Le même résultat est obtenu en traitant par la soude alcoolique normale le mélange d'oléfines isomères (V) $(X = CO_2R)$ (Rdt 67-70 %). La structure de ces acides est prouvée par l'ozonolyse, qui conduit au benzoate de méthyle ou d'éthyle. Elle est confirmée par spectroscopie infrarouge et de RMN : L'examen des spectres infrarouges de ces acides en solution dans CCl_4 montre que le groupe OH du carboxyle est engagé dans une liaison H. La structure où les groupes alcoxy et carboxyle sont en *cis* est donc probable.

$$\underset{\text{(VI)}}{(Ø)(MeO)C{=}C(CN)(CO_2H)} \qquad \underset{\text{(VII)}}{(Ø)(EtO)C{=}C(CN)(CO_2H)} \qquad \underset{\text{(VIII)}}{(Ø)(MeO)C{=}C(CN)CO_2Me}$$

Les esters (IV) avec $X = CO_2Me$ et $R' = Me$ ou Et, sont transformés exclusivement en (VI) si le solvant est le méthanol. De même, les esters (IV) avec $X = CO_2Et$ et $R' = Me$ ou Et en solution dans l'éthanol, traités par la soude donnent uniquement l'acide (VII). Les substituants OR' du groupe $PO(OR')_2$ n'interviennent donc pas dans la réaction.

L'influence du solvant apparaît lorsque l'ester (IV) $(X = CO_2Me, R' = Me)$ est placé dans l'éthanol. On obtient alors 65 % d'acide (VII) et 35 % d'acide (VI). Inversement, l'ester (IV) $(X = CO_2Et, R' = Me)$ traité dans le méthanol conduit à 30 % de (VII) et 70 % de (VI).

On voit donc que, malgré la dilution (0,1 mole d'ester dans 1 l d'alcool), le groupe alcoxy du CO_2R remplace le groupe phosphoryle dans la proportion de 30 % environ, le groupe alcoxy du solvant intervenant dans la

proportion de 70 %. Ce résultat pourrait s'expliquer au moins en partie, par la participation du groupe ester au déplacement du groupement $(R'O)_2P-O^-$ selon le schéma suivant :

$$\mathrm{V} \xrightarrow{OH^-} \underset{(R'O)_2PO}{\overset{\Phi}{>}}C=C\underset{CN}{\overset{RO-C(O^-)-OH}{<}} \longrightarrow \underset{RO}{\overset{\Phi}{>}}C=C\underset{CO_2H}{\overset{CN}{<}}$$

VI, VII

Lorsque le phosphonate [(V), X = CO_2Me, R' = Me] est traité par le méthylate de sodium, à chaud, on obtient le β-méthoxy α-eyano cinnamate de méthyle (VIII) (un seul isomère), F 137°, dont la structure est en accord avec les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

L'attaque des nucléophiles sur les composés (V) se fait donc sur le carbone, comme dans les acylphosphonates ([3]), et non sur le phosphore.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

([1]) R. G. HARVEY, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2561.

([2]) R. LEBLANC, *Thèse de* 3e *cycle*, Rennes, 1969.

([3]) A. P. PASHUKIN, T. K. GAZIZOV et A. N. PUDOVIK, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 40, 1970, p. 28.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'unités de* D-*galactofurannose dans l'arabinogalactane des parois et des cires* D *de souches humaines de* Mycobacterium tuberculosis. Note (*) de Mmes **Erna Vilkas, Judith Markovits, Claudine Amar-Nacasch** et M. **Edgar Lederer** (1), présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'arabinogalactane de *M. tuberculosis* contient la séquence gal-gal, que l'on pensait être D-gal$_p$-1-4-D-gal$_p$.
Les résultats de la présente Note excluent cette dernière formule et présentent des arguments, notamment la dégradation illustrée par la figure montrant qu'il s'agit plutôt de deux unités de D-galactofurannose liées en 1.5.

La paroi et les cires D des Mycobactéries sont formées d'un mucopeptide phosphorylé lié à un arabinogalactane acylé. Ce dernier est composé d'environ cinq molécules de D-arabinofurannose pour deux molécules de D-galactose (2).

Misaki et coll. [(3), (4), (5)] avaient proposé l'enchaînement suivant pour l'arabinogalactane des parois de différentes souches de Mycobactéries :

$$\left[\begin{array}{l} \to 5)\text{-}\alpha\text{-D-Ara}_f\text{-}(1 \to 5)\text{-}[\alpha\text{-D-Ara}_f]_x\text{-}(1 \to 4)\text{-}[\text{D-Gal}_p]_2\text{-}(1 \to \\ \quad 3 \\ \quad \uparrow \\ \quad 1 \\ [\alpha\text{-D-Ara}_f]_y \\ \quad 5 \\ \quad \uparrow \\ \quad 1 \\ \text{R—CO} \to 5\text{-}\alpha\text{-D-Ara}_f \qquad (x = 1 \text{ à } 3, y = 2 \text{ à } 0) \end{array}\right]_n$$

D-Ara$_f$: D-arabinofurannose; D-Gal$_p$: D-galactopyrannose;
R — CO : Résidu d'acide mycolique.

Cette structure était en accord avec des résultats préliminaires obtenus dans notre laboratoire au cours d'une étude de la paroi (6) et des cires D (7) de la souche Peurois de *M. tuberculosis* var. *hominis*. Or, l'étude plus approfondie d'un digalactoside isolé aussi bien des parois que de la cire D de cette souche nous conduisent à rectifier cette formule. Nous montrons notamment que le D-galactose est présent sous forme de *furannoside* (8).

1. Preuves expérimentales excluant la structure Gal$_p$-1.4-Gal$_p$. — *a*. Le pouvoir rotatoire de plusieurs préparations du digalactoside étudié : $[\alpha]_D - 22 \pm 2°$ (H_2O; $c = 0{,}4$) est différent de celui du 4-O-β-D-galactopyrannosyl-D-galactopyrannose : $[\alpha]_D + 67°$ et de celui de son isomère α : $[\alpha]_D + 186 \to 173°$ (9).

b. La réaction colorée sur papier avec un réactif contenant de l'aniline, de la diphénylamine et de l'acide phosphorique [10] diffère de celle obtenue avec le lactose et le maltose : ces deux disaccharides donnent la coloration bleu vif caractéristique de disaccharides à liaison 1.4, le digalactoside analysé se colore en vert gris.

c. La vitesse de migration du digalactoside sur papier, tout en étant identique à celle du digalactopyrannoside-1.4 dans le solvant A (*voir* tableau) est plus rapide dans les solvants B, C et D. Elle est voisine de celle d'un 6-O-β-D-galactofurannosyl-D-galactose décrit par Plackett et Buttery [11].

TABLEAU

	A	B	C	D
Digalactoside de *M. tuberculosis*	0,42	0,77	0,38	0,80
6-O-β-D-galactofurannosyl-D-galactose	–	–	0,37	0,77
4-O-α-D-galactopyrannosyl-D-galactose [[12], [13]]	0,41	–	0,31	0,65
4-O-β-D-galactopyrannosyl-D-galactose [14]	–	0,59	–	–

R_{gal} *dans les solvants :* A, butanol-éthanol-eau : 5 : 1 : 4; B, acétate d'éthyle-pyridine-eau : 2 : 1 : 2; C, acétate d'éthyle-acide acétique-eau : 9 : 2 : 2; D, butanol-pyridine-eau : 6 : 4 : 3; E, butanol-acide acétique-eau : 4 : 1 : 5.

Ces propriétés excluent la liaison 1.4 entre deux galactopyrannoses.

Cette structure était déduite des résultats de la perméthylation et de l'oxydation periodique soit du polysaccharide, soit du disaccharide. Or, les données obtenues au cours de ces expériences, notamment l'isolement de 2.3.6-tri-O-méthylgalactose [7], pourraient également être en accord avec la présence d'une liaison 1.5 entre deux galactofurannoses.

2. Présence de cycles furannosiques. — L'existence d'un galactofurannose non réducteur est indiquée par la facile hydrolyse en milieu acide dilué. En effet, le digalactoside soumis à l'action de l'acide sulfurique 0,01 N à 85° pendant 90 mn libère 20 % du galactose.

Afin de confirmer la présence d'un galactofurannose et de déterminer la liaison entre les deux oses, nous avons utilisé la suite de réactions décrites par Gorin et Spencer [15] pour caractériser le 5-O-β-D-galactofurannosyl-D-galactose isolé à partir du galactocarolose et par Plackett et Buttery [11] pour caractériser le 6-O-β-D-galactofurannosyl-D-galactose isolé du galactane de *Mycoplasma mycoïdes*.

Les produits de l'oxydation periodique du digalactoside de *M. tuberculosis* ont été, après réduction par $NaBH_4$ et hydrolyse acide, identifiés par chromatographie sur papier; il s'agit d'*arabinose* (R_f 0,25 solvant E, 0,4 solvant D, révélation par le phtalate acide d'aniline, tache rose caractéristique des pentoses) et du *glycérol* (R_f 0,50 solvant E, 0,55 solvant D, révélation par le nitrate d'argent alcalin ou l'acide periodique-benzidine). Des traces d'éthylène-glycol et de galactose ont pu également être décelées.

Figure. — Dégradation du digalactoside.

L'arabinose provient de l'oxydation du galactofurannose non réducteur entre les carbones 5 et 6 et le glycérol de l'oxydation du galactitol substitué en 5 comme indiqué ci-dessus (*fig.*).

D'après ces résultats, identiques d'ailleurs avec ceux de Gorin et Spencer ([15]), le digalactoside isolé à partir des parois et des cires D de *M. tuberculosis* semble contenir deux galactofurannoses liés en 1.5.

Toutefois son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ — 22° et son comportement chromatographique diffèrentd e ceux du 5-O-β-D-galactofurannosyl-D-galactose $[\alpha]_D$ — 65° isolé du galactocarolose; la vitesse de migration dans le solvant D du galactofurannosyl-1.5-D-galactitol authentique ([15]) $R_{gal} = 1$ est supérieure à celle du galactobiitol obtenu par la réduction du digalactoside étudié : $R_{gal} = 0,89$.

En conclusion, le digalactoside isolé des parois et des cires D de *M. tuberculosis* serait un 5-O-α-D-galactofurannosyl-D-galactose.

Les conditions d'hydrolyse dans lesquelles le digalactoside a été obtenu ainsi que l'existence d'une liaison 1.5 sont en faveur de la structure furannosique des deux molécules de galactose dans l'arabinogalactane.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) 122e Communication sur les constituants des Mycobactéries. 121e Communication, *voir* (7).

(2) Pour une récente revue, *voir* E. Lederer, *Pure and Applied Chem.*, 25, 1971, p. 135.

(3) A. Misaki et S. Yukawa, *J. Biochem.* (Japan), 59, 1966, p. 511.

(4) A. Misaki, N. Ikawa, T. Kato et S. Kotani, *Biochim. Biophys. Acta*, 215, 1970, p. 405.

(5) A. Misaki, N. Ikawa, J. Azuma et S. Kotani, *Fifth Joint Meeting Tuberculosis Panel*, Tokyo, 1970, p. 1.

(6) Cl. Amar-Nacasch et E. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 51, 1969, p. 613.

(7) J. Markovits, E. Vilkas et E. Lederer, *Eur. J. Biochem.*, 18, 1971, p. 287.

(8) Le digalactoside étudié est obtenu par hydrolyse des parois ou des cires D à l'acide trichloroacétique à 10 % à 37° pendant 20 h. *Voir* J. Markovits et E. Vilkas, *Biochim. Biophys. Acta*, 192, 1969, p. 49; il s'agit bien du D-galactose : E. Vilkas et J. Markovits, *F.E.B.S. Lett.*, 2, 1968, p. 20.

(9) J. Stanek, M. Černy et J. Pacak, *The Oligosaccharides*, Czechoslovak Academy of Sciences, 1965, p. 252.

(10) R. W. Bailey et E. J. Bourne, *J. Chromatog.*, 4, 1960, p. 206.

(11) P. Plackett et S. H. Buttery, *Biochem. J.*, 90, 1964, p. 20. Le disaccharide a été mis à notre disposition par le Docteur S. H. Buttery.

(12) R. L. Whistler et H. E. Conrad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1673.

(13) J. K. N. Jones et W. Reid, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1890.

(14) H. Meier, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 2275.

(15) P. A. Gorin et J. F. T. Spencer, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 499; cet échantillon nous a été fourni par le Docteur P. A. Gorin.

(16) Ce travail a bénéficié de subventions de la Ligue Nationale Française contre le Cancer et de l'Organisation Mondiale de la Santé.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et étude cristallographique de nouveaux composés* ABS_2 *de structure* α-$NaFeO_2$. Note (*) de Mlle **Monique Tromme**, présentée par M. Georges Chaudron.

La synthèse et les caractéristiques cristallographiques de quelques composés sulfurés nouveaux de type α-$NaFeO_2$ sont décrits. L'article apporte aussi quelques indications quant au domaine de stabilité des phases rhomboédrique et cubique qu'ils peuvent présenter.

Les sulfures de type ABS_2 (A = Li, Na, K et B = terre rare, Y) ont été étudiés par Ballestracci [(1), (2), (3)].

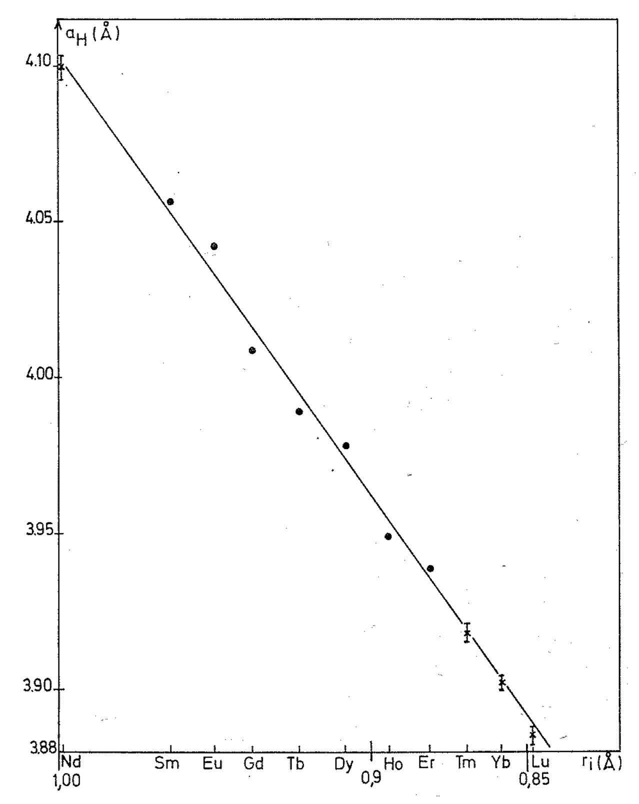
De ses travaux, il ressort principalement l'existence de deux grands types de structure selon la valeur du rapport des rayons ioniques de A et de B. Si $r_B/r_A > 0,95$, les composés cristallisent dans une phase de type NaCl avec répartition statistique de A et de B sur les sites cationiques. Si $r_B/r_A < 0,95$, les cations s'ordonnent de manière à faire apparaître des couches monocationiques dans les plans 111.

Cet arrangement donne naissance à une déformation rhomboédrique (α-$NaFeO_2$). En vue d'une étude systématique de ces composés par spectroscopie infrarouge et Raman, nous avons complété la série en synthétisant les composés nouveaux suivants : $LiXS_2$ (X = Tm, Lu); $NaXS_2$ (X = Tm, Yb, Lu); KXS_2 (X = Tm, Lu).

Tableau

	Description hexagonale					Description rhomboédrique	
Composé	r_B/r_A	a_H (Å)	Déviation standard (Å)	c_H (Å)	Déviation standard (Å)	a_R (Å)	α
$LiLuS_2$	0,875	3,813	0,004	18,41	0,02	$6,519_5$	34°00′30″
$LiTmS_2$	0,895	3,829	0,009	18,48	0,09	6,544	34 01 30
$NaTmS_2$	0,815	3,915	0,003	19,88	0,02	7,001	32 28 30
$NaYbS_2$	0,805	3,902	0,002	19,91	0,01	7,009	32 19 30
$NaLuS_2$	0,795	3,885	0,003	19,87	0,02	6,993	32 15 30
$KTmS_2$	0,665	3,977	0,004	21,84	0,02	7,628	30 12 30
$KLuS_2$	0,640	3,947	0,002	21,79	0,02	7,612	30 03 30
$NaYS_2$	0,86	3,966	0,005	19,93	0,02	7,026	32 47 30
$NaNdS_2$	0,96	4,100	0,004	19,90	0,02	7,043	33 50 30

MÉTHODE DE PRÉPARATION. — La méthode décrite par Ballestracci ne nous a pas permis d'obtenir les monocristaux attendus. Toutefois nous avons mis au point une technique différente, inspirée de la première, qui permet d'obtenir des composés très purs, mais à l'état pulvérulent.



Variation du paramètre a_H des composés $NaXS_2$ en fonction du rayon ionique de la terre rare (Templeton).

✳ Valeurs trouvées par R. Ballestracci;

● Valeurs trouvées dans le cadre de ce travail.

Un mélange intime de sesquioxyde de terre rare et de carbonate alcalin contenant un excès de 20 % de ce dernier composé) est placé dans une nacelle de corindon et soumis à l'action de H_2S. On élève très progressivement la température à 900°C, maintient pendant 2 h à cette température, puis laisse refroidir sous courant de H_2S.

Les poudres sont lavées plusieurs fois à l'eau pour éliminer les sulfures et polysulfures alcalins formés et ensuite séchées à l'acétone. Les composés de Tm et de Lu sont de couleur beige, tandis que $NaYbS_2$ est jaune.

La modification du rapport A/B et le remplacement du carbonate par le nitrate nous ont permis d'obtenir des cristaux dans le seul cas de $NaInS_2$. Ces cristaux de couleur gris jaunâtre ont une forme tabulaire et peuvent atteindre une surface de 10 mm^2.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les diagrammes de poudre des composés obtenus ont une allure tout à fait analogue à ceux des autres composés de structure α-$NaFeO_2$ et montrent les conditions d'extinction caractéristiques du groupe d'espace D_{3d}^5.

Nous avons indexé les raies par analogie et nous avons déterminé les valeurs des axes dans le système hexagonal grâce à un programme de raffinement par moindres carrés des dimensions de maille (4) (tableau).

Les résultats que nous avons obtenus sont en parfait accord avec ceux prévisibles d'après les valeurs fournies par Ballestracci (*fig.*). Nous avons inclu les paramètres de $NaYS_2$ pour lesquels il semble y avoir divergence entre les travaux de Ballestracci et de Hoppe (5). Nos valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées par Ballestracci. Le cas de $NaNdS_2$ est un peu plus complexe. Dans les conditions où nous travaillons, nous n'avons pas obtenu $NaNdS_2$ désordonné, mais bien la variété de type α-$NaFeO_2$. Ballestracci ne donnant pas d'indication précise quant à la température de travail et au mode de refroidissement, il ne nous est pas possible de déterminer si la variété $NaNdS_2$ désordonnée est une variété métastable se formant intermédiairement ou si elle est une variété H. T., cas analogue à celui du $LiFeO_2$ dont la variété H. T. est du type NaCl.

D'autre part, nous avons tenté de synthétiser les variétés ordonnées de $LiDyS_2$ et de $LiYS_2$ pour lesquels existent des rapports r_B/r_A égaux et même inférieurs à $r_{Nd^{3+}}/r_{Na^+}$. Tous les essais ont échoué.

La formation du composé *ordonné* $NaNdS_2$ correspond à un rapport $r_B/r_A = 0,96$ très légèrement supérieur à la limite de stabilité de la phase ordonnée antérieurement fixée par Ballestracci ($r_B/r_A = 0,95$).

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) R. BALLESTRACCI et E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 87, 1964, p. 512-517.

(2) R. BALLESTRACCI, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 88, 1965, p. 207-210.

(3) R. BALLESTRACCI, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, Orsay, 28 septembre-1er octobre 1965, p. 41-47.

(4) A. COX, *A Programm for least squares refinement of unit cell dimensions*, University of London, 1967.

(5) Travail de Hoppe et Lidecke cité par le Professeur Hoppe au Colloque international du C. N. R. S. sur les composés de transition, Bordeaux, septembre 1964.

Université de Liège,
Institut de Chimie,
4000-*Sart Tilman par Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la coordinence tétraédrique du tellure dans les métatellurates alcalins* K_2TeO_4, Rb_2TeO_4 *et* Cs_2TeO_4. Note (*) de MM. **Pierre Tarte** et **Francis Leyder**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le spectre infrarouge et Raman des métatellurates solides X_2TeO_4 (X = K, Rb, Cs) y montre la présence de groupes TeO_4 individualisés. La coordinence tétraédrique du tellure est également établie par l'existence d'un domaine limité de solutions solides K_2TeO_4-K_2SO_4.

Toutes les recherches récentes sur la structure des tellurates VI indiquent que l'entourage du tellure y est octaédrique, qu'il s'agisse d'hexaoxotellurates (orthotellurates) ou de tétraoxotellurates (métatellurates).

Deux travaux seulement font allusion à la possibilité de coordinence tétraédrique du tellure VI dans ses composés oxygénés : un article déjà ancien de Patry [1] suggère que les trois composés K_2SO_4, K_2SeO_4 et K_2TeO_4 sont isomorphes, ce qui implique une coordinence tétraédrique du tellure.

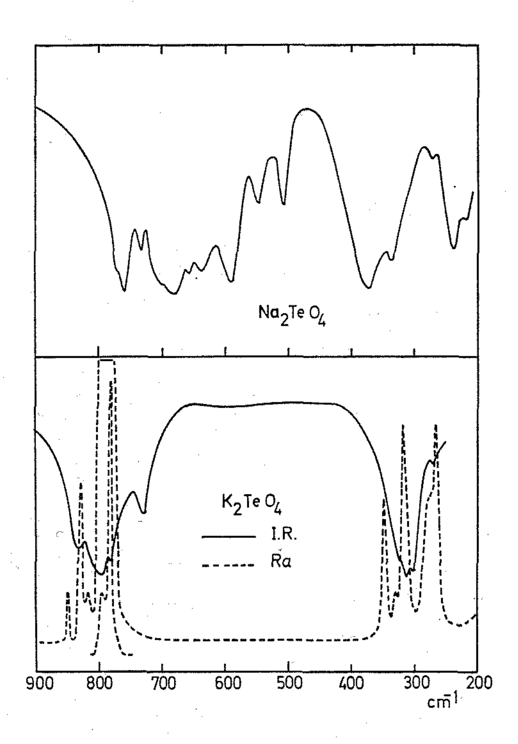
D'autre part, selon Schieber [2], les tellurates doubles $NaDy(TeO_4)_2$ et $LiDy(TeO_4)_2$ possèdent, comme les molybdates correspondants, une structure scheelite. Dans les deux cas cependant, il s'agit de notes très brèves où l'auteur énonce des conclusions sans présenter les résultats expérimentaux de base.

Tableau

Fréquences vibrationnelles (en cm^{-1}) *des tellurates alcalins*

K_2TeO_4 Infrarouge	K_2TeO_4 Raman	Rb_2TeO_4 Raman	Cs_2TeO_4 Raman		Interprétation
257 ff	–	–	–		Vibrations de déformation
–	265 F	268 m	263 F		
271 ff	–	–	–		
–	274 f	273 ff	–		
310 F	317 F	313 m	305 m		
323 f	–	–	–		
–	346 F	333 f	313 f		
760 f	–	–	–		
780 m	–	–	–		
–	782 FF	780 FF	772 FF	ν_1	Vibrations de valence
798 F	795 f	790 ff	790 f	ν_3	
–	818 f	–	–		
827 m	827 m	822 f	803 f		
833 m	849 f	–	–		

Nous avons repris l'étude de ce problème dans le cas des métatellurates de potassium, rubidium et césium, en mettant à profit les possibilités qu'offre dans ce domaine la spectrométrie vibrationnelle : on peut en effet prévoir que le spectre vibrationnel d'un ion $(TeO_4)^=$ ne comportera que deux domaines de fréquences (correspondant aux vibrations de valence et de déformation du tétraèdre TeO_4), tandis que le spectre d'un réseau



d'octaèdres TeO_6 sera nécessairement beaucoup plus complexe, sans séparation bien tranchée entre les vibrations de valence et les vibrations de déformation.

Les tellurates ont été synthétisés par réaction en phase solide entre les quantités stœchiométriques de TeO_2 et de carbonate alcalin. Une montée lente en température, avec deux paliers vers 400 et 600°, assure une réaction totale et le passage du tellure à son degré d'oxydation maximal. Les métatellurates de potassium, rubidium et césium sont hygroscopiques : ils doivent être conservés et manipulés à l'abri de l'humidité atmosphérique. En particulier, l'enregistrement des spectres infrarouges doit se faire en présence d'huile de paraffine. La figure représente, d'une part le spectre infrarouge de Na_2TeO_4 (comme exemple d'un métatellurate à coordinence

octaédrique du tellure), et d'autre part les spectres infrarouge et Raman de K_2TeO_4 solide. La différence d'allure générale est frappante : alors que le spectre infrarouge de Na_2TeO_4 montre un grand nombre de bandes réparties dans un large domaine spectral (vibrations d'un réseau d'octaèdres TeO_6), le spectre (aussi bien infrarouge que Raman) de K_2TeO_4 ne comporte que deux domaines de fréquences nettement séparés. Un tel spectre, très difficilement compatible avec les vibrations d'un réseau d'octaèdres TeO_6, s'interprète au contraire immédiatement dans l'hypothèse d'une coordinence tétraédrique du tellure, les deux domaines de fréquences (850-750 et 350-250 cm^{-1}) correspondant respectivement aux vibrations de valence et de déformation du groupe tétraédrique TeO_4.

Les spectres Raman de Rb_2TeO_4 et Cs_2TeO_4 sont tout à fait similaires (tableau).

Une confirmation de l'entourage tétraédrique du tellure est apportée par l'étude spectroscopique et diffractométrique de systèmes K_2TeO_4-K_2SO_4 à faible teneur en sulfate (1 à 5 moles %). Après traitement d'un tel mélange à 600°, le spectre infrarouge correspondant aux vibrations de valence de l'ion $(SO_4)^=$ prouve que cet ion est passé en solution solide dans la structure de K_2TeO_4, résultat qui s'accorde bien avec l'entourage tétraédrique du tellure ; l'allure du spectre prouve également que le groupe TeO_4 est déformé. La formation d'une solution solide (limitée toutefois aux faibles teneurs en K_2SO_4) est également établie par un faible déplacement des raies de diffraction de K_2TeO_4.

Le diagramme X de poudre de K_2TeO_4 présente certaines ressemblances superficielles avec celui de K_2SO_4 (ce qui explique l'hypothèse de Patry relative à l'isomorphisme de ces composés), mais il ne peut être interprété sur la base des mêmes indices *hkl*. Les structures sont donc différentes.

Signalons pour terminer que les spectres infrarouge et Raman du métatellurate de baryum $BaTeO_4$ sont très complexes et indiquent sans ambiguïté une coordinence octaédrique du tellure.

L'étude de ces composés par différentes techniques physicochimiques (thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, etc.) se poursuit actuellement.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) M. Patry, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1518.
(2) M. Schieber, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 762.

Université de Liège,
Institut de Chimie,
4000-*Sart Tilman par Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Estimation des entropies et enthalpies libres de formation des hydrates et des hydroxydes.* Note (*) de M. **My Le Van**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les enthalpies libres normales de formation et les entropies des hydrates et des hydroxydes solides, de formule générale $X.nH_2O$, peuvent être évaluées à l'aide des relations suivantes :

$$\Delta G^0_{f(X.nH_2O)} = \Delta G^0_{f(X)} - 58\,n,$$
$$S^0_{(X.nH_2O)} = S^0_{(X)} - 10\,n.$$

Les valeurs estimées présentent une bonne concordance avec les différentes données expérimentales.

Dans une Note précédente [1], nous avons proposé une relation simple pour l'estimation des enthalpies normales de formation des hydrates :

$$\Delta H^0_{f(X.nH_2O,\,c)} = \Delta H^0_{f(X,\,c)} - 71\,n,$$

X désignant un composé anhydre; c l'état cristallisé ou solide; n le nombre de molécules d'eau dans la formule, et ΔH^0_f l'enthapie normale de formation à 25°C. Cette relation peut être appliquée aux oxacides faibles ou aux hydroxydes, sauf pour ceux des alcalins ou alcalino-terreux. Elle est basée sur le fait qu'expérimentalement, on peut attribuer une enthalpie de l'ordre de $13n$ kcal à une réaction de déshydratation suivante, ramenée à 25°C :

(1) $$X.nH_2O_{(c)} = X_{(c)} + nH_2O_{(g)}.$$

Les données bibliographiques concernant les enthalpies libres des hydrates sont nettement plus rares que celles de leurs chaleurs de formation. Lorsqu'elle s'avère utile, une méthode d'évaluation rapide de ces valeurs manquantes peut être élaborée à partir des mêmes considérations. En effet, soit ΔG^0_1 l'enthalpie libre de la réaction 1, à 25°C. Comme précédemment, pour la commodité de l'écriture, nous ne représenterons pas l'indice 298,15 K qui accompagne les différents symboles. En exprimant ΔG^0_1 en fonction de la pression p de la vapeur d'eau :

$$\frac{\Delta G^0_1}{n} = -\,RT\,\mathrm{Log}\,p = -\,4{,}574\,T\log p,$$

avec $p = 23{,}76$ mm de mercure, ou 0,031 atm, à 25°C, on obtient

$$\Delta G^0_1 = 2{,}1\,n\ \text{kcal/mole}.$$

Par ailleurs :

(2) $$\Delta G^0_1 = \Delta H^0_1 - T\,\Delta S^0_1,$$

ce qui entraîne

$$\Delta S^0_1 = \frac{\Delta H^0_1 - \Delta G^0_1}{T} = \frac{(13 - 2{,}1)\,n}{T} = \frac{11\,n}{T}.$$

TABLEAU

Entropies et enthalpies libres normales
de formation de quelques hydroxydes et hydrates d'oxydes

Composés solides $(X.nH_2O, c)$	$S^0_{(X.nH_2O, c)}$ estimées (cal/deg.mole)	$\Delta G^0_{f(X.nH_2O, c)}$ (kcal/mole) expérim.	estimées (*)	estimées (**)
$Al(OH)_3$	21	–	275	273
$Al_2O_3.H_2O$	–	435	435	–
$Al_2O_3.3H_2O$	–	547,9	551	–
$Au(OH)_3$	–	69,3	69	–
$Bi(OH)_3$	33	–	151	149
$Cd(OH)_2$	–	112,46	112	–
$Co(OH)_2$	23	108,9	109	110
$Cr(OH)_3$	25	–	213	216
$Cu(OH)_2$	21	–	88	88
$Fe(OH)_2$	–	115,6	116	–
$Fe(OH)_3$	26	–	174	172
$LiOH.H_2O$	–	164,8	164	–
$Mg(OH)_2$	–	199,3	200	–
$Mn(OH)_2$	–	145,9	145	–
$MoO_3.H_2O$	29	–	220	225
$Ni(OH)_2$	–	108,3	108	–
$Pb(OH)_2$	–	100,6	103	–
$Sn(OH)_2$	–	117,6	118	–
$TlOH$	–	45,5	45	–
$UO_3.H_2O$	34	–	341	343
$UO_3.2H_2O$	44	–	399	400
$Zn(OH)_2$	21	–	134	133
$Zr(OH)_4$	32	–	360	360

(*) D'après la relation (6).
(**) D'après l'équation $\Delta G^0_f = \Delta H^0_f - T\,\Delta S^0_f$, avec $S^0_{(X.nH_2O,c)}$ estimées.

Or

(3) $$\Delta S^0_1 = S^0_{(X,c)} + nS^0_{(H_2O)} - S^0_{(X.nH_2O,c)},$$

avec :

$$S^0_{(H_2O,g)} = 0{,}045 \text{ kcal.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$

$$S^0_{(X,c)} - S^0_{(X.nH_2O,c)} = \left[\frac{11}{T} - S^0_{(H_2O,g)}\right]n = \left[\frac{11}{298{,}15} - 0{,}045\right]n$$
$$= 0{,}009\,n \text{ kcal/deg.mole.}$$

En fait, en passant en revue les données bibliographiques disponibles [(2) à (5)], on remarque que la différence de ces entropies, divisées par le nombre de molécules d'eau, peut être considérée comme constante, et

prise égale à -10 ± 2 cal/deg.mole (-10 ± 3 cal/deg.mole pour certains hydroxydes); soit

(4) $$S^0_{(X.nH_2O,c)} = S^0_{(X,c)} + 10\,n$$

ou, d'une manière générale,

(5) $$S^0_{(X.nH_2O,c)} = S^0_{(X(n-m)H_2O,c)} + 10\,m$$

(avec : $m \leq n$).

On peut donc écrire, à partir des relations (3) et (4),

$$T\,\Delta S^0_1 = n T\,(S_{H_2O} - 10) = 298\,n\,(45 - 10) \quad \text{cal/mole}$$

ou

$$T\,\Delta S^0_1 \simeq 10 \pm 1{,}2 \text{ kcal/mole.}$$

On voit donc que le terme $T\,\Delta S^0_1$, calculé à partir des valeurs expérimentales des entropies ou à partir de la pression de la vapeur d'eau varie entre $10n$ et $11n$ kcal. En utilisant la première valeur, l'expression (2) devient

$$\Delta G^0_1 = (13 - 10)\,n = 3\,n.$$

Soit ΔG^0_f, l'enthalpie libre normale de formation à 25°C :

$$\Delta G^0_1 = \Delta G^0_{f(X,c)} + n\,\Delta G^0_{f(H_2O,g)} - \Delta G^0_{f(X.nH_2O,c)},$$
$$\Delta G^0_{f(X.nH_2O,c)} = \Delta G^0_{f(X,c)} + n\,\Delta G^0_{f(H_2O,g)} - \Delta G^0_1$$
$$= \Delta G^0_{f(X,c)} - 54{,}6\,n - 3\,n$$

et, finalement,

(6) $$\boxed{\Delta G^0_{f(X.nH_2O,c)} \simeq \Delta G^0_{f(X,c)} - 58\,n.}$$

Cette relation peut être appliquée aux hydroxydes, X représentant alors l'oxyde métallique et $X.nH_2O$, son hydroxyde correspondant. Cependant, comme pour les chaleurs de formation des sels anhydres [6] ou des hydroxydes [1], on observe avec des alcalins et les alcalino-terreux (le Mg faisant exception) une déviation importante de la linéarité dans une représentation graphique des expressions de la forme $y = ax + b$; l'emploi de la relation précédente pour l'estimation des valeurs thermochimiques de leurs hydroxydes n'est pas possible dans les limites données des incertitudes. Dans les autres cas, les incertitudes proviennent essentiellement du terme ΔH^0 [$\pm 3n$ kcal/mole [1]] et du terme $T\,\Delta S^0$ ($\pm 1{,}2$ kcal/mole). En fait, dans une vérification avec les données expérimentales disponibles, sur 81 valeurs ainsi estimées, 8 présentent avec les premières des écarts de 3 à 15 kcal, 44 des écarts de 1 à 3 kcal et 29 des écarts de 0 à 1 kcal. Il convient de noter que les valeurs expérimentales elles-mêmes varient parfois d'une vingtaine de kcal d'une compilation à l'autre. Il est évident, lorsque seules les entropies des hydrates sont manquantes, qu'on peut ramener les incertitudes d'évaluation à $\pm 1{,}2$ kcal/mole, en déterminant les enthalpies libres normales de formation à l'aide de la relation (2).

A titre d'indication, nous avons reproduit un certain nombre de ces valeurs relatives aux hydroxydes ou aux hydrates d'oxydes, calculées suivant la dernière méthode (avec $S_{(X.nH_2O)}$ estimées) et suivant la relation (6). Rappelons que la déshydratation des différents hydroxydes $M(OH)_x$ (M étant un métal mono, di, tri ou tétravalent) pouvant s'écrire suivant l'équation (1), les relations donnant leurs enthalpies libres de formation et découlant de la relation (6), sont respectivement :

$$\Delta G^0_{f(MOH)} = \frac{\Delta G^0_{f(M_2O)} - 58}{2}; \qquad \Delta G^0_{f M(OH)_2} = \Delta G^0_{f(MO)} - 58,$$

$$\Delta G^0_{f M(OH)_3} = \frac{\Delta G^0_{f(M_2O_3)} - 174}{2} \qquad \text{et} \qquad \Delta G^0_{f M(OH)_4} = \Delta G^0_{f(MO_2)} - 116.$$

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) M. LE VAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 125.

(2) *Selected Values of chemical thermodynamic properties*, Circular 500, N. B. S., Washington, D. C., 1952.

(3) *Jalnaff thermochemical tables*, The Dow Chemical Co, Midland, Michigan, 1955-1957.

(4) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, 1re édit., Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(5) V. I. VENDENYEV, L. V. GURVICH, V. V. KRONDRAT'YEV, V. A. MEDVEDEV et YE. L. FRANKEVICH, *Bond Energies, Ionization potentials and electron affinities*, E. Arnold Publ., London, 1re édit., 1966.

(6) M. LE VAN et G. PÉRINET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3421.

Laboratoire de Chimie physique
du Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
13-*Marseille*, 9e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions de brome dans le* N-*méthylacétamide*. Note (*) de Mme **Soline Sibille** et M. **Jacques Périchon**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre, à partir de données analytiques, que le brome dissous dans le N-méthylacétamide se dismute en Br^- et Br^+, l'ion Br^+ solvaté par le N-méthylacétamide ayant un comportement d'acide protonique fort.

Le N-méthylacétamide (NMA), ainsi d'ailleurs que de nombreux solvants organiques comme l'éther ([1]) et surtout d'autres amides [([2]), ([3]), ([4])] forme avec le brome des mélanges dotés de propriétés particulières, entre autres d'une conductivité élevée ([5]). Des propriétés analogues sur de nombreux points apparaissent d'ailleurs aussi pour des solutions d'acides de Lewis dans les mêmes solvants ([6]). Afin de préciser l'origine de ces phénomènes, nous avons entrepris une analyse des solutions diluées de brome dans le NMA.

Nous avons fait varier la concentration totale en brome de ces solutions de 10^{-3} à 1 at-g/l. Ces solutions sont obtenues par mélange de brome « pur pour analyses » et de NMA de provenance « Eastman Kodak », dans lequel les impuretés autres que l'eau ont une concentration inférieure à 10^{-3} Ml^{-1}. Toutes les expériences ont été faites à la température de 37°C.

Dans ces solutions, le brome se comporte comme un électrolyte assez fort; en effet, la conductivité équivalente décroît de 9.10^{-3} à $3{,}5.10^{-3}$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}.l$ at-g^{-1} lorsque la concentration du brome passe de 10^{-3} à 1 at-g/l.

Afin d'identifier les espèces chargées responsables de cette conductivité, nous avons étudié les solutions de brome dans le NMA par voltampérométrie à une électrode de platine tournante, en présence de perchlorate de lithium 1 M comme électrolyte indifférent, l'électrode de référence étant constituée par le système $Ag_Y/AgClO_4$ (10^{-1} M).

Les courbes intensité-potentiel des solutions de brome possèdent une partie anodique, représentée sur la figure 1.

D'autre part, les solutions de bromure s'oxydent, lorsqu'elles sont suffisamment concentrées, en deux étapes qui, d'après les rapports des hauteurs des paliers de diffusion (*fig.* 1), correspondent aux réactions électrochimiques :

$$6\,Br^- \rightarrow 2\,Br_3^- + 4\,e^-$$

et

$$2\,Br_3^- \rightarrow 3\,Br_2 + 2\,e^-.$$

En solution diluée on observe une seule étape d'oxydation correspondant à la réaction

$$2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2\,e^-.$$

L'oxydation électrochimique des solutions de brome a lieu dans un intervalle de potentiel identique à celui dans lequel les trois réactions précédentes se produisent. Ceci laisse supposer que les solutions de brome dans le NMA contiennent des ions Br^- lorsqu'elles sont très diluées et en général un mélange d'ions Br^- et Br_3^-.

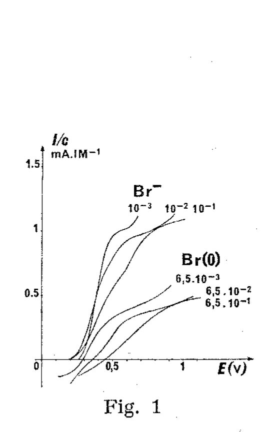


Fig. 1

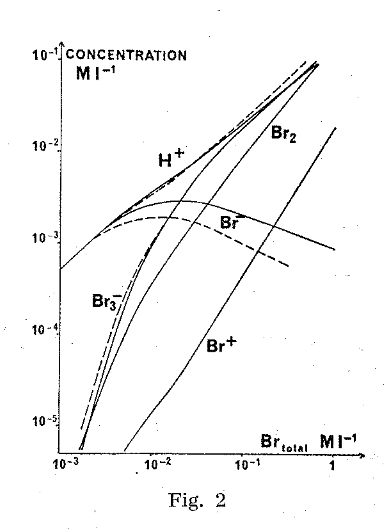


Fig. 2

Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel à une électrode de platine poli de solutions de bromure et de brome dans le NMA.

Fig. 2. — Concentrations de différentes espèces contenues dans les solutions de brome dans le NMA, en fonction de la concentration totale de brome en atome-gramme par litre.

- - - - - Résultats expérimentaux;
——— Concentrations calculées.

L'examen des spectres ultraviolets de solutions de brome dans le NMA confirme l'existence de l'espèce Br_3^-. En effet, ces solutions présentent un maximum d'absorption à 2 750 Å, longueur d'onde qui caractérise l'ion Br_3^- dans de nombreux solvants.

Nous avons montré que, en présence de bromure de sodium 1 M, la formation de Br_3^- est quantitative pour des quantités de brome ajoutées atteignant 10^{-1} at-g.l^{-1}. Nous avons ainsi pu déterminer le coefficient d'extinction molaire de l'ion Br_3^- dans le NMA, soit 52 000 l.mole.$^{-1}$cm^{-1} à 2 750 Å.

La concentration en Br_3^- d'une solution de brome dans le NMA est représentée en fonction de la concentration totale en brome sur la figure 2.

Le logarithme de l'activité de Br^- a été déduit, d'une part de la mesure de la concentration de Br_3^-, d'autre part de la mesure du potentiel à courant

nul à *une électrode de platine de solutions contenant, outre* le brome, du perchlorate de lithium 3 M. En effet, si toutes les espèces présentes en solution sont à l'équilibre, le potentiel à courant nul est, en particulier, le potentiel d'équilibre du couple Br_3^-/Br^-, exprimable par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{|Br_3^-|}{|Br^-|^3}.$$

Les variations de Log $|Br^-|$ ainsi déterminées sont représentées, en fonction de la concentration totale en brome, sur la figure 2.

Dans l'intervalle de concentration étudié, l'espèce cationique est essentiellement H^+. La concentration en H^+ a été déterminée par mesure du potentiel d'une électrode de verre plongeant dans la solution de brome, cette électrode ayant été étalonnée dans des solutions titrées, dans le NMA, de l'acide fort $HClO_4$ à des concentrations du même ordre de grandeur. Les concentrations en protons des solutions de brome sont représentées sur la figure 2.

Les concentrations des espèces H^+, Br^- et Br_3^- dans les solutions de brome sont dépendantes les unes des autres, de façon parfaitement réversible. Nous avons particulièrement étudié l'influence de l'addition de $HClO_4$ ou NaBr sur la composition des solutions.

Nous avons pu montrer par le calcul que cet ensemble de résultats expérimentaux est compatible avec le système d'équilibres suivants :

$$(NMA) + Br_2 \rightleftharpoons Br^- + Br^+(NMA), \qquad K_1 = \frac{|Br^-|.|Br^+|}{|Br_2|};$$

$$Br_3^- \rightleftharpoons Br^- + Br_2, \qquad K_2 = \frac{|Br^-|.|Br_2|}{|Br_3^-|};$$

$$Br^+(NMA) \rightleftharpoons H^+ + CH_3COBrNCH_3, \qquad K_3 = \frac{|H^+|.|CH_3COBrNCH_3|}{|Br^+|}.$$

En effet, en attribuant à ces trois équilibres des constantes d'action de masse :

$$K_1 = 10^{-4}; \qquad K_2 = 10^{-3}; \qquad K_3 = 1,$$

on peut déterminer pour chacune des espèces les concentrations reportées sur la figure 2 dont les variations et l'ordre de grandeur sont très comparables aux résultats expérimentaux.

Sur le plan moléculaire, il semble que l'on puisse représenter l'espèce Br^+ (NMA) par

```
            /H
CH3—C—N̄<
     ||    \CH3
     O|
     ↓
   |Br+|
```

$CH_3COBrNCH_3$, base conjuguée de l'acide Br^+ pourrait avoir pour formule développée :

$$\begin{array}{c} CH_3-C=\overline{N}-CH_3 \\ | \\ |\underline{O}| \\ | \\ |\underline{Br}| \end{array}$$

Cette interprétation des phénomènes observés pour les solutions diluées de brome dans le NMA nous semble pouvoir être étendue aux solutions de NMA dans le brome, dont nous avons abordé l'étude infrarouge.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) B. P. Bruns, *Z. Phys. Chem.*, 1927, p. 120.
(2) W. Finkelstein, *Z. Phys. Chem.*, 121, 1926, p. 46.
(3) C. Sinicki et M. Bréant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3080.
(4) Y. Matsui et Y. Date, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1970, p. 2828.
(5) S. Sibille, L. T. Yu, J. Périchon et R. Buvet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1380.
(6) R. C. Paul et R. Dev, *Indian J. Chem.*, 5, 1967, p. 267.

Laboratoire
d'Énergétique électrochimique
associé au C. N. R. S.
de l'Université Paris VI,
E. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Études expérimentales et théoriques de potentiels d'ionisation de dérivés de la série de l'isothiazole.* Note (*) de MM. **Gérard Salmona**, **Yves Ferré** et **Emile-Jean Vincent**, transmise par M. Pierre Rouard.

Les potentiels d'ionisation de l'isothiazole et de quelques-uns de ses dérivés ont été mesurés par spectrométrie de masse et spectroscopie photoélectronique. Les valeurs obtenues sont confrontées à celles obtenues à partir de calculs théoriques réalisés dans le cadre de la méthode Pariser-Parr-Pople.

Nous avons mesuré expérimentalement et calculé théoriquement les potentiels d'ionisation de l'isothiazole et de quelques-uns de ses dérivés substitués, les méthodes expérimentales étant la spectrométrie de masse et la spectroscopie photoélectronique.

A. En spectrométrie de masse, nous avons utilisé la méthode de Warren ([1]) modifiée, les gaz étalons étant du xénon et du krypton et l'énergie des électrons variant par pas réguliers de 0,05 eV. La source d'électrons est une source conventionnelle, le courant d'émission est de 3,6 A; le courant trappe, de 10 μA, est maintenu constant pour des tensions d'accélération des électrons comprises entre 0 et 20 V.

Le potentiel ainsi mesuré par impact électronique est le potentiel d'ionisation vertical.

La spectroscopie photoélectronique permet d'observer la structure fine de vibration et aide à identifier la nature de l'orbitale d'où l'électron a été arraché ([2]).

Si l'électron arraché est un électron de type π, la structure de la molécule sera peu modifiée et les distances internucléaires dans l'ion résultant seront à peu près identiques à celles dans la molécule neutre; de ce fait, le potentiel d'ionisation adiabatique coïncide avec le potentiel d'ionisation vertical et on observe alors sur le spectre un pic aigu ([3]).

C'est ce que nous avons observé dans les spectres de l'isothiazole et de ses dérivés.

Les spectres des produits substitués sont semblables à ceux des molécules non substituées, mais avec des bandes supplémentaires correspondant à l'ionisation du groupement substituant.

Les résultats des mesures en spectroscopie photoélectronique (PI_{SPE}), en spectrométrie de masse (PI_{SM}) ainsi que les valeurs calculées ($PI_{calc.\ PPP}$) sont regroupés dans les tableaux I et II.

Notons que les premier et second potentiels d'ionisation obtenus en SPE pour l'isothiazole sont respectivement supérieurs de 0,75 et 0,76 eV à ceux obtenus pour le thiophène par A. D. Baker et coll. ([4]), ceci étant dû vrai-

TABLEAU I

Potentiels d'ionisation mesurés par spectroscopie photoélectronique

	1re bande		2e bande		3e bande	
	I. A.	I. V.	I. A.	I. V.	I. A.	I. V.
Isothiazole............	9,55	9,55	10,20	10,20	10,60	10,70
Méthyl-4 isothiazole.....	9,25	9,25	10,0	10,0	10,50	10,50
Nitro-4 isothiazole.......	10,45	10,55	11,0	11,10	12,0	12,0
Benzyl-4 isothiazole.....	9,05	9,15	9,45	9,45	10,0	10,0

I. A. : potentiel d'ionisation adiabatique (en électrons-volts).
I. V. : potentiel d'ionisation vertical (en électrons-volts).

TABLEAU II

Potentiels d'ionisation observés et calculés

	PI_{SPE} (vertical) (eV)	PI_{SM} (eV)	$PI_{calc. PPP}$ (eV)
Isothiazole........................	9,55	9,80	9,81
Méthyl-3 isothiazole................	–	9,60	9,71
Méthyl-4 isothiazole................	9,25	9,65	9,56
Méthyl-5 isothiazole................	–	9,65	9,71
Benzyl-4 isothiazole................	9,15	9,35	–
Formyl-5 isothiazole................	–	10,25	10,04 (A) 10,09 (B)
Cyano-4 isothiazole................	–	10,55	9,90
Nitro-4 isothiazole..................	10,55	10,80	10,47

semblablement à l'électronégativité de l'azote plus élevée que celle du carbone.

B. RÉSULTATS THÉORIQUES. — Les calculs théoriques ont été effectués selon la méthode de Pariser, Parr et Pople [(5), (6)]. Nous nous sommes fixés la géométrie du noyau isothiazolique en fonction des résultats expérimentaux les plus récents concernant des molécules de structure voisine (thiazole et thiadiazole-1.2.5). Toutes les molécules sont supposées planes; dans le cas du formyl-5, nous avons envisagé deux isomères A et B suivant la direction de leur liaison carbonyle dans le plan.

Les intégrales de cœur relatives à chaque atome ont été obtenues selon le schéma classique à partir des tables de Hinze et Jaffe (7), sauf en ce qui concerne l'atome de soufre pour lequel nous avons utilisé les paramètres ajustés proposés par Fabian, Mehlhorn et Zahradnik (8). Les intégrales bicentriques de répulsion ont été calculées par la formule de Nishimoto et Mataga (9). Enfin, l'intégrale d'échange β_{S-N} a été prise égale à — 1,21 eV comme l'ont proposé Christie et Selinger (10).

Selon le théorème de Koopmans ([11]), le potentiel d'ionisation moléculaire vertical est égal, au signe près, à l'énergie ε_n associée à la plus haute orbitale occupée. Un calcul préliminaire a été effectué sur quelques composés par la méthode CNDO/1 ([12]) avec inclusion des orbitales d, ce qui nous a permis de vérifier que le niveau n est bien de symétrie π.

Le tableau II regroupe les résultats PPP comparés aux valeurs expérimentales. Les études théoriques par la méthode Pariser et Parr des hétérocycles de petite taille comportant des groupements fonctionnels présentent toujours certaines difficultés dues en particulier aux valeurs élevées des intégrales bicentriques de répulsion électronique à courte distance. Compte tenu de ce fait, les résultats obtenus ici sont très satisfaisants.

Dans l'orbitale moléculaire φ_n d'énergie ε_n, le coefficient d'expansion de l'orbitale 3 p π du soufre est, de loin, le plus élevé (environ 0,7), résultat confirmé par la CNDO où ce coefficient est encore plus grand (environ 0,9). On retrouve, par ailleurs, un résultat expérimental intéressant, à savoir que l'introduction de groupements donneurs (méthyle) abaisse le potentiel d'ionisation, alors que les groupements attracteurs (cyano, formyle et surtout nitro) l'élèvent.

Dans le cas du cyano-4 isothiazole, le désaccord concernant l'augmentation relative du potentiel est peut-être dû au fait que nous n'avons pris en considération dans les calculs que le système π formé par les orbitales p_z, négligeant ainsi la participation du système $p_{y} - p'_{y'}$ du groupement cyano.

On remarque enfin que les potentiels d'ionisation théoriques des deux isomères A et B du dérivé formyl-5 sont très voisins, la différence étant de 0,05 eV.

(*) Séance du 6 septembre 1971.

(1) J. W. Warren, *Nature*, 165, 1950, p. 810.
(2) D. Betteridge et A. D. Baker, *Anal. Chem.*, 42, 1970, p. 43 A.
(3) A. D. Baker, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 17.
(4) A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp et R. E. Kirby, *Anal. Chem.*, 42, 1970, p. 1064.
(5) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(6) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(7) J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
(8) J. Fabian, A. Mehlhorn et R. Zahradnik, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 3975.
(9) K. Nishimoto et N. Mataga, *Z. Phys. Chem.*, 12, 1957, p. 335.
(10) J. R. Christie et B. Selinger, *Austr. J. Chem.*, 21, 1968, p. 1113.
(11) T. Koopmans, *Physica*, 1, 1933, p. 104.
(12) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Équipe n° 4 du Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 126,
Université de Provence,
Centre Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Détermination du coefficient d'activité des alcanes en solution dans le squalane.* Note (*) de MM. **Moulay-Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

Les coefficients d'activité des alcanes normaux en solution infiniment diluée dans le squalane ont été déterminés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse à la température de 363 K. Le temps de rétention de chaque soluté en solution idéale a été calculé en utilisant la relation de Theisen et les valeurs connues des grandeurs thermodynamiques de vaporisation. Le temps de rétention des alcanes en solution réelle a été mesuré expérimentalement pour les solutés les plus volatils et il a été extrapolé pour les solutés moins volatils. Cette extrapolation a été faite en adoptant la variation linéaire du temps de rétention avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes.

La valeur du coefficient d'activité de la solution infiniment diluée peut être déterminée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Le solvant est déposé sur le support et constitue l'élément actif de la phase stationnaire et le soluté qui traverse la colonne est caractérisé par son temps de rétention.

Ainsi, l'équation (1) permet de calculer le coefficient d'activité de la solution infiniment diluée du soluté dans le solvant

$$\nu\,|_{\infty} = \frac{(tr - tg)_{\text{idéal}}}{(tr - tg)_{\text{réel}}} \tag{1}$$

dans laquelle : $(tr - tg)_{\text{réel}}$ est le temps de rétention du soluté obtenu en chromatographie et corrigé par le temps de rétention du gaz vecteur, $(tr - tg)_{\text{idéal}}$ est le temps de rétention corrigé du soluté calculé en solution idéale.

Il est bien connu que le temps de rétention corrigé des alcanes normaux obtenus avec un solvant comme le squalane varie exponentiellement avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes.

Cependant, la vérification [1] a été réalisée avec des alcanes très volatils ne dépassant pas le *n*-dodécane. Dans notre étude, nous formulerons l'hypothèse que cette loi est valable pour tous les alcanes et notamment pour ceux dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 12 et 30. Le temps de rétention corrigé des alcanes en solution réelle est alors égal à

$$(tr - tg)_{\text{réel}} = \exp(\mathrm{A}.n + \mathrm{B}), \tag{2}$$

n étant le nombre d'atomes de carbone des alcanes, A et B étant des constantes déterminées par la chromatographie.

Le temps de rétention corrigé du soluté en solution idéale est, comme nous l'avions indiqué précédemment [2], défini par l'équation [3]

$$(3) \qquad (tr - tg)_{\text{idéal}} = tg \frac{N_1}{N_g} \exp\left(-\frac{\Delta S_v^0}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_v^0}{RT}\right)$$

dans laquelle :

tg est le temps de rétention de l'air;

N_1 le nombre de moles de solvant situé dans la colonne;

N_g le nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne à la pression atmosphérique;

ΔH_v^0 et ΔS_v^0 représentent l'enthalpie et l'entropie standards de vaporisation du soluté pur à la température T;

R la constante des gaz parfaits.

Les grandeurs thermodynamiques de vaporisation des alcanes sont bien connues à leur température d'ébullition. Nous avons calculé la valeur de l'enthalpie de vaporisation standard à la température T à l'aide de la relation de Theisen :

$$(4) \qquad \Delta H_{vT}^0 = \Delta H_{vT_e}^0 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_e}\right)^{0,38}$$

dans laquelle :

$\Delta H_{vT_e}^0$ est l'enthalpie de vaporisation du soluté à la température T_e;

T_e est la température d'ébullition du soluté.

De plus, comme l'a trouvé Giddings [4], l'enthalpie de vaporisation standard des alcanes à leur température d'ébullition varie de façon linéaire avec le nombre d'atomes de carbone n :

$$(5) \qquad \Delta H_{vT_e}^0 = \Delta H_{T_e}^0 + n\, \Delta h_{T_e}.$$

L'entropie standard de vaporisation des alcanes à la température T peut être relié au nombre d'atomes de carbone par une relation simple :

$$(6) \qquad \Delta S_{vT}^0 = a_\infty + b_\infty T + n (a + b T),$$

a_∞, b_∞, a et b étant des constantes.

On peut aussi définir la variation des valeurs des températures T_e et T_c des alcanes avec le nombre d'atomes de carbone à l'aide des deux polynômes en n

$$(7) \qquad T_e = P(n); \qquad T_c = P'(n).$$

Ainsi, en remplaçant dans l'équation (1) le dénominateur par sa valeur définie par l'équation (2), et le numérateur défini par l'équation (3) et en

tenant compte des équation (4), (5), (6) et (7), on obtient la valeur du coefficient d'activité

$$(8) \qquad \nu|_{\infty} = \operatorname{tg}\frac{N_1}{N_g}\exp\left[-\frac{a_{\infty}+b_{\infty}T+n(a+bT)}{R} - (An+B) + \frac{H^0_{vT_e}}{RT}\left(\frac{P(n)-T}{P(n)-P'(n)}\right)^{0,38}\right].$$

Résultats expérimentaux. — Le solvant est le squalane, c'est-à-dire le 2, 6, 10, 15, 19, 23 hexaméthyl-tétracosane.

Les valeurs de A et B ont été obtenues par chromatographie à la température de 363 K, en utilisant une colonne de 2 m contenant 2,5 % de squalane, et les solutés : *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, *n*-nonane, *n*-décane.

Les valeurs que nous avons calculées pour les grandeurs thermodynamiques de vaporisation des alcanes à 363 K, sont définies par les relations :

$$\Delta H^0_v = 3\,340 + 605\,n,$$
$$\Delta S^0_v = 26{,}7 + 1{,}6\,n - 0{,}045\,T.$$

Les deux polynômes en n de degré 4 représentent la variation de T_e et T_c avec n :

$$T_e = P'(n) = 65{,}78 + 61{,}49\,n - 3{,}10\,n^2 + 0{,}091\,n^3 - 0{,}00103\,n^4$$
(Écart moyen : 3,54),
$$T_c = P(n) = 130{,}71 + 91\,n - 0{,}0584\,n^2 + 0{,}1929\,n^3 - 0{,}002382\,n^4$$
(Écart moyen : 6,67).

Les valeurs des coefficients d'activité sont calculées à l'aide de la relation (8) pour les solutés dont nous avons pu obtenir les grandeurs thermodynamiques de vaporisation

n	3	4	5	6	7	8	9
$\nu\|_{\infty}$	0,496	0,616	0,63	0,65	0,67	0,74	0,77
$\nu\|_{\infty}$ (6)	–	–	–	0,69	0,71	0,74	0,766
$\nu\|_{\infty}$ (7)	–	–	0,66	0,65	0,66	0,68	–

n	10	11	12	13	14	15	16
$\nu\|_{\infty}$	0,784	0,796	0,814	0,835	0,866	0,854	0,885

n	17	18	19	20	22	23	24
$\nu\|_{\infty}$	0,893	0,887	0,915	0,92	0,914	0,956	0,98

Nous constatons ainsi que nos valeurs coïncident sensiblement avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs [(6), (7)].

Enfin, nous avons calculé par extrapolation à partir des valeurs citées dans le tableau, la valeur du nombre d'atomes de carbone du soluté correspondant à la valeur unité du coefficient d'activité; nous avons trouvé une valeur de n comprise entre 30 et 31, exactement 30,95 : ce qui correspond à la solution idéale.

Cette dernière vérification peut constituer une preuve supplémentaire de la validité de l'équation (2) exprimant la relation exponentielle entre le temps de rétention corrigé d'un alcane avec son nombre d'atomes de carbone, et ceci quel que soit le nombre d'atomes de carbone.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) N. H. Ray, *J. Appl. Chem.* (London), 4, 1954, p. 24.
(2) M. H. Guermouche et J. M. Vergnaud, *J. Chromatog.*, 58, 1971, p. 169.
(3) D. J. Graue, V. Berry et D. M. Sage, *Hydroc. Process.*, 45, (6), 1966, p. 196.
(4) J. C. Giddings, *J. Chromatog.*, 4, 1960, p. 11.
(5) M. H. Guermouche et J. M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 275.
(6) Y. B. Tewari, D. E. Martire et J. P. Sheridan, *J. Phys. Chem.*, 74, (11), 1970, p. 2345.
(7) A. I. M. Keulemans, *Gas chromatography*, 2e édition, éd. C. G. Verver, Reinhold Publish. Co., New York, 1959, p. 185.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie;
J.-M. V. :
U. E. R. de Sciences Université,
23, rue du Dr P. Michelon,
Saint-Étienne, 42,
Loire.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du potentiel électrochimique.* Note (*) de M. **Viačeslav Harff**, présentée par M. Georges Champetier.

L'expression du potentiel électrochimique, proposée antérieurement, est ici déduite formellement par des considérations thermodynamiques et électrostatiques, qui confirment les conclusions précédentes [7].

Pour définir le potentiel chimique μ il faut considérer un système ouvert en état d'équilibre; ceci implique que la phase, à l'intérieur de laquelle se trouve la particule, soit homogène par rapport aux paramètres intensifs $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{P}$, μ. En généralisant au cas du système de particules chargées on ajoute, avec la même hypothèse de l'homogénéité, encore un paramètre intensif, φ, le potentiel électrostatique [[1], [2], [6]]. Les paramètres extensifs, conjugués à μ et φ, sont n, nombre de particules et $q = ne$, charge totale du système. Les variables n et q doivent *a priori* être considérées comme indépendantes, étant donné que les principes de la thermodynamique ne s'opposent pas à l'hypothèse que l'électricité est un fluide idéal. De cette façon on a

(1) $$dq = d(ne) = e\,dn + n\,de = d_e q + d_n q,$$

où $d_e q$ est la variation de la charge totale du système due à l'accroissement du nombre de particules, leurs charges restant constantes, tandis que $d_n q$ est la variation due à l'accroissement de la charge de la particule, le nombre de particules restant constant.

La substitution de (1) dans l'expression différentielle de l'enthalpie libre du système ouvert de particules chargées

(2) $$d\tilde{\mathbf{G}} = -\mathfrak{S}\,d\mathfrak{T} + \mathfrak{V}\,d\mathfrak{P} + \mu\,dn + \varphi\,dq = d\overline{\mathbf{G}} + \varphi\,dq$$

donne, $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{P}$ supposées constantes,

(3) $$d\tilde{\mathbf{G}} = \mu\,dn + \varphi\,d_e q + \varphi\,d_n q = (\mu + \varphi\,e)\,dn + \varphi\,n\,de.$$

Il découle de (3), compte tenu de (1),

(4) $$\left(\frac{\partial\tilde{\mathbf{G}}}{\partial n}\right)_{\mathfrak{T},\mathfrak{P},q} = \mu, \qquad \left(\frac{\partial\tilde{\mathbf{G}}}{\partial q}\right)_{\mathfrak{T},\mathfrak{P},n} = \frac{\partial\tilde{\mathbf{G}}}{\partial_n q} = \varphi.$$

En même temps, en vertu de (3), on a aussi les relations

(5) $$\left(\frac{\partial\tilde{\mathbf{G}}}{\partial n}\right)_{\mathfrak{T},\mathfrak{P},e} = \tilde{\mu}, \qquad \frac{1}{n}\left(\frac{\partial\tilde{\mathbf{G}}}{\partial e}\right)_{\mathfrak{T},\mathfrak{P},n} = \varphi,$$

où

(6) $$\tilde{\mu} = \mu + e\,\varphi.$$

Du point de vue formel on peut admettre différents cas particuliers de l'expression (3), par exemple, (*a*) $\varphi \sim q$, (*b*) $e = \text{Cte}$, (*c*) $\varphi = \text{Cte}$.

a. Le potentiel varie proportionnellement à la charge totale. Par substitution de $C\,\varphi = q = en$ dans (3) on obtient après intégration de (3) comme différentielle totale, μ supposé constant,

$$(7)\qquad \tilde{G} - G_0 = \left(\mu + \frac{1}{2} e\,\varphi\right) n, \qquad \tilde{G} = (G_0 + \mu\, n) + \frac{1}{2} e\,\varphi\, n = \overline{G}_0 + \frac{1}{2} q\,\varphi,$$

où la constante d'intégration, G_0, est l'enthalpie libre en absence de particules et $\overline{G}_0 = G_0 + \mu\, n$ est celle en présence de particules non chargées.

b. La charge e est invariable, $de = 0$. Par intégration de (3) dans l'intervalle de $n = 0$ jusqu'à $n = n$, on obtient

$$(8)\qquad \tilde{G} - G_0 = \int_0^n \mu\, dn + \int_0^n \varphi\, e\, dn = \mu\, n + \int_0^{q=ne} \varphi\, dq.$$

La dernière intégrale de (8) représente l'énergie d'interaction électrostatique de charges, dont l'évaluation donne (1/2) $q\,\varphi$ (la phase supposée homogène par rapport à tous les paramètres intensifs) [(3), (4), (5), (7)]; on arrive ainsi à la relation

$$(9)\qquad \tilde{G} - G_0 = \left(\mu + \frac{1}{2} e\,\varphi\right) n, \qquad \tilde{G} = (G_0 + \mu\, n) + \frac{1}{2} en\,\varphi = \overline{G}_0 + \frac{1}{2} q\,\varphi,$$

où G_0 et $\overline{G}_0$ sont les mêmes qu'au paragraphe *a*. Les résultats (7) et (9) sont identiques, en désignant $\mu + (1/2)\, e\,\varphi = \mu'$, (*a*) et (*b*) peuvent être exprimés par la même formule

$$(10)\qquad \tilde{G} - G_0 = \mu'\, n.$$

c. Le potentiel φ est constant. L'intégration de (3) comme différentielle totale, avec $\varphi = \text{Cte}$, donne

$$(11)\qquad \tilde{G} - G_0^* = (\mu + e\,\varphi)\, n,$$

ce qui peut être écrit, en se servant de la désignation (6), sous la forme

$$(12)\qquad \tilde{G} - G_0^* = \tilde{\mu}\, n$$

ou, en désignant $\overline{G}_0^* = G_0^* + \mu\, n$,

$$(12')\qquad \tilde{G} = (G_0^* + \mu\, n) + e\,\varphi\, n = \overline{G}_0^* + q\,\varphi.$$

L'astérisque sur G_0 dans (11), (12), (12′) indique que la valeur initiale de $\tilde{G}$ est différente de celle des cas (*a*) et (*b*). En effet, si l'état initial du système avait été le même que dans (*a*) et (*b*), le deuxième membre de (11)

aurait dû être le même que celui des formules (7), (9), puisque $\tilde{\mathbf{G}}$, étant une fonction d'état du système, prend pour μ, φ, n, e donnés, une valeur bien déterminée. En comparant (12′) avec (7) et (9) on voit que, pour que les résultats obtenus soient compatibles, il faut que

$$(13) \qquad \mathbf{G}_0^* = \mathbf{G}_0 - \frac{1}{2} en\,\varphi, \qquad \overline{\mathbf{G}}_0^* = \overline{\mathbf{G}}_0 - \frac{1}{2} en\,\varphi.$$

Ceci signifie, que le niveau de référence dans le cas (*c*) est situé à (1/2) $en\,\varphi$ plus bas que dans les deux cas précédents.

Cette conclusion est obtenue ici d'une façon purement formelle, à partir de l'équation différentielle (3) en faisant les hypothèses (*a*), (*b*), (*c*), compatibles avec les conditions mathématiques auxquelles doit satisfaire une différentielle totale. Mais il y a encore des conditions physiques à satisfaire : pour que le processus à potentiel constant soit réalisable il faut des sources d'électricité à potentiels fixes. En électrostatique les processus à potentiels constants sont considérés ainsi en partant du potentiel thermodynamique du système où tous les corps participant au processus, sont reliés à des sources d'électricité, c'est-à-dire, on considère un ensemble électriquement fermé. Ce potentiel, nous le désignons ici par $\mathbf{G}^*$, est défini par la relation

$$(14) \qquad \mathbf{G}^* = \tilde{\mathbf{G}} - \sum_{i}^{n} e_i\,\varphi_i \quad [(^3), (^4), (^8)],$$

où e_i et φ_i sont les charges et les potentiels des particules, $\tilde{\mathbf{G}}$ est l'enthalpie libre du système ouvert (sans sources internes de potentiels), définie par l'équation différentielle (2), conduisant aux expressions (7), (9). Posant dans ces dernières, $\overline{\mathbf{G}}_0 = 0$ (les charges supposées sans supports), on obtient

$$(15) \qquad \tilde{\mathbf{G}} = \frac{1}{2} q\,\varphi.$$

La substitution de (15) dans (14), compte tenu du fait que toutes les charges sont identiques et que le système est uniforme en φ, et en désignant par $\mathbf{G}_0^*$ la valeur correspondante de la fonction $\mathbf{G}^*$, donne

$$(16) \qquad \mathbf{G}_0^* = -\frac{1}{2} q\,\varphi.$$

De (15) et (16) suit :

$$(17) \qquad \tilde{\mathbf{G}} - \mathbf{G}_0^* = q\,\varphi,$$

(17) représente la dénivellation de l'énergie potentielle du système électrostatique ouvert par rapport à l'énergie du système électriquement fermé, de même configuration. La comparaison de (17) avec (12′) montre que le

résultat obtenu au paragraphe (*c*) peut, en effet, être interprété comme un abaissement du niveau de référence. Ainsi il faut en conclure, que dans un système effectuant un processus à potentiel constant la dénivellation d'énergie des particules chargées se manifeste par rapport au niveau d'énergie situé à $(1/2)\, q\, \varphi$ plus bas que le niveau de référence habituellement pris pour zéro.

A partir de (*a*), (*b*), (*c*) on peut définir un paramètre $\dot{\mu}$ par la relation

$$\dot{\mu} = \mu + (\tilde{\mu} - \mu'). \tag{18}$$

Ayant la même valeur numérique que μ' de la formule (10), $\dot{\mu}$ défini par (18) ne doit pas être confondu avec lui : le terme $(\tilde{\mu} - \mu')$ étant égal à $(1/n)\, G_0 - G_0^*$ possède un autre sens physique que la valeur moyenne d'énergie électrostatique, $(1/2)\, e\, \varphi$, qui figure dans (7), (9). On arrive ainsi à la formule

$$\tilde{\mu} = \dot{\mu} + \frac{1}{2} e\, \varphi. \tag{19}$$

Ce résultat, obtenu ici d'une façon formelle à partir de l'équation (3), confirme la formule du potentiel électrochimique proposée antérieurement [7].

(*) Séance du 4 octobre 1971.

[1] E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, 3e éd., North-Holland Publ. Co., 1957.
[2] H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 56, n° 2, 1952, p. 119.
[3] L. Landau et E. Lifschitz, *Electrodynamika splošnych sred*, Moskva, 1959.
[4] M. Jouguet, *Traité d'Électricité théorique*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1952.
[5] P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 835.
[6] R. Defay et P. Mazur, *Sur la définition locale des potentiels chimiques dans les systèmes électrochimiques*, 4e réunion C. I. T. C. E., Cambridge, 1952.
[7] V. Harff, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1352 et 1657; 270, série C, 1970, p. 1695; Communication à la 21e réunion de C. I. T. C. E., Prague, 1970 (sous presse).
[8] Dans le *Traité d'Électricité théorique* de M. Jouguet, la fonction analogue à **G***, désignée par **H**, est nommée « potentiel interne à potentiels constants » (p. 238). *Voir* aussi L. Landau et E. Lifschitz, *Elektrodynamika splošnych sred* (Moskva, 1957) [(3), (4)].

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

SPECTROCHIMIE. — *Analyses du spectre d'absorption et de deux nouveaux systèmes singulets du monofluorure d'arsenic.* Note (*) de MM. **André Chatalic**, **Nejat Danon** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'analyse rotationnelle de plusieurs bandes d'émission du système $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$, situées entre 3 500 et 4 500 Å, permet de caractériser un nouvel état singulet de AsF (en cm^{-1} : $\omega_e = 399{,}0$; $x_e\omega_e = 1{,}4$; $B_e = 0{,}2932$; $D \simeq 7.10^{-7}$). Un second système, $c'\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$, est décelé à 6 597 cm^{-1} du précédent. Dans l'ultraviolet lointain, la découverte du spectre d'absorption permet l'analyse d'un troisième système. On trouve, pour l'état fondamental, $\omega_e = 673$ et $x_e\omega_e = 3$ cm^{-1}.

Les bandes du monofluorure d'arsenic ont été découvertes par l'un d'entre nous, en collaboration avec P. Deschamps et J. Guillaume, et sont attribuées à des transitions $^3\Pi - X\,^3\Sigma$ [(1), (2), (3)]. Très récemment, Liu, Yee et Jones viennent de réétudier les bandes situées entre 2 300 et 2 900 Å [(4), (5)]; par l'analyse rotationnelle, ils montrent qu'elles constituent en réalité quatre systèmes singulets : $d\,^1\Pi - a\,^1\Delta$, $c\,^1\Pi - a\,^1\Delta$, $d\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$ et $c\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$.

L'absence d'isotopie des atomes d'arsenic et de fluor rend difficiles et peu sûrs les classements vibrationnels des bandes de AsF; seules les analyses rotationnelles conduisent à des attributions indiscutables. Nous réalisons celles de quelques bandes d'émission situées dans le visible et le proche ultraviolet, ce qui nous permet de caractériser deux nouveaux systèmes singulets.

Nous photographions également le spectre d'absorption; son étude nous amène à revoir l'analyse des bandes situées entre 2 050 et 2 300 Å.

Systèmes $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$ *et* $c'\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$. — Les bandes d'émission du monofluorure d'arsenic apparaissent dans une décharge type Schüler véhiculée par l'hélium ou l'argon. Nous les photographions à l'aide de deux spectrographes « REOSC », types UVGR ou HA. Le premier (dispersion inverse : 1 Å/mm) est utilisé entre 3 300 et 4 100 Å et le second au-delà (dispersion inverse : 3,5 Å/mm). Un grand nombre de ces bandes se classent en deux systèmes (tableau I). Nous les attribuons aux transitions $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$ et $c'\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$ car :

les constantes vibrationnelles des états inférieurs sont très voisines de celles des états $a\,^1\Delta$ et $b\,^1\Sigma$ déterminées par Liu, Yee et Jones lors de l'étude des systèmes situés entre 2 300 et 2 900 Å [(4), (5)]. Nous découvrons dans cette région de nouvelles bandes des systèmes $c\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$ et $d\,^1\Pi - b\,^1\Sigma$ ce qui nous permet de calculer les valeurs de ω_e et de $x_e\omega_e$ pour l'état $b\,^1\Sigma$ (tableaux I et II);

les constantes de l'état supérieur sont les mêmes dans chaque système;

la différence entre les nombres d'onde des bandes ayant même numérotation vibrationnelle est voisine de 6 596 cm^{-1}. Or c'est là l'écart trouvé

TABLEAU I

Longueurs d'onde, nombres d'onde et classification des bandes de quelques systèmes de AsF

v', v''	λ (Å)	ν (cm⁻¹)	v', v''	λ (Å)	ν (cm⁻¹)	$v'\ v''$	λ (Å)	ν (cm⁻¹)
Système $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$			Système $c'\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma$			Système $d\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma$		
7,0...	3 571,29	27 993,1	8,0...	4 591,74	21 772,1	0,0...	2 699,50	37 033,0
6,0...	3 620,23	27 614,7	7,0...	4 672,17	21 397,3	0,1...	2 750,86	36 341,5
5,0...	3 670,81	27 234,2	6,0...	4 756,30	21 018,9	0,2...	2 803,73	35 656,4*
4,0...	3 723,20	26 851,0	5,0...	4 844,15	20 637,7	Système $B_1 - X\ ^3\Sigma^-$		
3,0...	3 777,90	26 462,2	4,0...	4 936,19	20 252,9			
2,0...	3 834,79	26 069,6	3,0...	5 032,58	19 865,0	2,0...	2 040,1	49 001
1,0...	3 893,60	25 675,9	4,1...	5 110,97	19 560,3	1,0...	2 074,4	48 192
3,1...	3 878,99	25 772,6	3,1...	5 213,91	19 174,1	0,0...	2 109,9	47 381
2,1...	3 938,79	25 381,3	2,1...	5 322,28	18 783,7	0,1...	2 140,0	46 714
1,1...	4 000,89	24 987,4	2,2...	5 523,88	18 098,2	0,2...	2 170,7	46 053
2,2...	4 047,71	24 699,0	Système $c\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma$			0,3...	2 202,0	45 399
1,2...	4 113,22	24 305,0				1,1...	2 103,5	47 525
0,2...	4 181,72	23 906,9	1,0...	2 785,74	35 886,5	1,2...	2 133,1	46 865
1,3...	4 230,93	23 628,8	0,0...	2 849,94	35 078,2	1,3...	2 163,4	46 209
0,3...	4 302,89	23 233,7	0,1...	2 907,27	34 386,4	1,4...	2 194,3	45 559
1,4...	4 354,06	22 960,6	0,2...	2 966,41	33 700,9*	1,5...	2 225,6	44 917
0,4...	4 430,31	22 565,4	0,3...	3 027,33	33 022,8*			
0,5...	4 564,61	21 901,5	1,2...	2 896,77	34 511,1*			
			1,3...	2 954,83	33 833,0*			
			1,4...	3 014,60	33 162,3*			

(*) Bandes nouvelles de systèmes déjà connus.

TABLEAU II

Constantes moléculaires des états de AsF *étudiés dans ce travail* (cm⁻¹)

	$a\ ^1\Delta$		$b\ ^1\Sigma^+$				
Système	*a*	*b*	*a*	*b*	$c'\ ^1\Pi$	$X\ ^3\Sigma^-$	B_1
B_0.......	0,3693	0,3693*	–	–	–	–	–
B_1.......	0,3870	0,3870*	–	–	0,2905	–	–
B_2.......	0,3645	0,3645*	–	–	0,2887	–	–
B_6.......	–	–	–	–	0,2814	–	–
B_e......	–	0,3707*	–	–	0,2932	–	–
D.......	5.10^{-7}	$4,4.10^{-7}$*	–	–	7.10^{-7}	–	–
α_e.......	–	0,0025*	–	–	0,0018	–	–
ω_e......	695,0	694,44*	698,1	698,9 697,9	399,0	673	813
$x_e\omega_e$....	3,1	3,06*	3,3	{ 3,5 3,2 }	1,4	3	1
T_e......	W	–	W + 6 597,5	W + 6 596,5*	W + 26 072	0	47 451
r_e (Å)...	–	1,7325*	–	1,7267*	1,947	–	–

(*a*) Valeurs obtenues à partir des systèmes *c'-a* et *c'-b*.
(*b*) Valeurs obtenues à partir des autres systèmes singulets.
(*) Valeurs de Liu, Yee et Jones.

par les auteurs précédents entre les états $a\ ^1\Delta$ et $b\ ^1\Sigma$. L'état supérieur doit donc être le même pour les deux systèmes, et ne peut être qu'un état $^1\Pi$;

les analyses rotationnelles des bandes (1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2) (6, 0) du système $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$ sont effectuées. Chaque bande contient une branche Q intense et deux branches P et R, ce qui est conforme à l'hypothèse d'une transition $^1\Pi - {}^1\Delta$. Les constantes rotationnelles, calculées à partir des différences premières

$$\Delta_1 F = 2 B_v (J + 1) - 4 D_v (J + 1)^3$$

sont consignées dans le tableau II. Nous remarquons que celles de l'état inférieur sont égales à celles obtenues précédemment par Liu, Yee et Jones (5).

La numérotation vibrationnelle dans l'état inférieur est faite par comparaison avec les systèmes étudiés précédemment. Pour l'état supérieur elle ne peut être que relative puisque nous ne pouvons nous appuyer ici sur l'étude des déplacements isotopiques. Notons cependant que les valeurs des facteurs de Franck-Condon que nous calculons à partir de la numérotation indiquée correspondent bien à la répartition d'intensité vibrationnelle dans les deux systèmes, sauf pour les bandes correspondant à des v'' élevés du système $c'\,^1\Pi - b\ ^1\Sigma$ qui apparaissent dans une région où il est très difficile de localiser les têtes.

Spectre d'absorption. — Nous photographions le spectre d'absorption après photolyse par éclair de 0,35 Torr de trifluorure d'arsenic dilué par 10 à 500 Torr d'hélium, à l'aide d'un éclair dissipant 1400 J. Les spectres sont pris sur plaques « Ilford » Q 2 à l'aide d'un spectrographe ayant une dispersion inverse de 4,5 Å/mm vers 2 100 Å. Ils apparaissent pour le plus court délai offert par l'appareil (1 μs) et disparaissent au bout de 1 ms. Ils comportent :

une progression intense de trois bandes à 47 381, 47 192 et 49 001 cm^{-1};

deux bandes faibles à 48 735 et 49 546 cm^{-1};

une bande floue vers 46 570 cm^{-1}.

A part cette dernière, toutes ces bandes, ainsi que quelques autres, ont été observées en émission dans une décharge type Schüler et viennent ainsi s'ajouter à celles qui avaient été observées par Guillaume au-dessus de 2 050 Å (3).

La découverte de ce spectre d'absorption nous conduit à une nouvelle analyse vibrationnelle des bandes de AsF situées au-dessous de 2 200 Å. La progression observée en absorption est très probablement constituée par les bandes (0, 0), (1, 0) et (2, 0); seul un petit nombre des bandes d'émission s'intègre alors dans ce système, que nous appellerons $B_1 - X$ (tableau I); nous pouvons cependant calculer les constantes des deux états (tableau II). La plupart des bandes signalées par Guillaume se classent en un second schéma de Deslandres; la numérotation vibrationnelle n'y

est que relative, l'absence de molécules isotopiques nous empêchant de déterminer l'origine et les constantes de ce second système. Enfin, les deux bandes d'absorption à 48 735 et 49 546 cm^{-1} constituent sans doute l'amorce d'un troisième système.

L'état fondamental du monofluorure d'arsenic est $X\,^3\Sigma^-$. L'état supérieur du système $B_1 - X$ est donc un état $^3\Sigma^-$ ou $^3\Pi$. Comme nous n'observons qu'un seul composant, il s'agit sans doute d'un état $^3\Sigma^-$; mais seule l'analyse rotationnelle pourra apporter une confirmation définitive.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) G. Pannetier, P. Deschamps et J. Guillaume, *Compte rendus*, 261, 1965, p. 3396.
(2) G. Pannetier, P. Deschamps et J. Guillaume, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 710.
(3) J. Guillaume, *Thèse*, Paris, 1967.
(4) K. K. Yee, D. S. Liu et W. E. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, 35, 1970, p. 153.
(5) D. S. Liu, K. K. Yee et W. E. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, 38, 1971, p. 512.

Laboratoire de Cinétique chimique
de l'Université de Paris VI,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Isomorphisme de deux nucléosides : le 5-bromo-arabinosyl-uracile et l'arabinosyl-thymine.* Note (*) de M. **Pierre Tougard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude stéréochimique de l'arabinosyl-thymine par la diffraction des rayons X montre qu'à l'état cristallisé ce corps est isomorphe du 5-bromo-arabinosyl-uracile.

Dans une Note précédente [1], la structure du 5-bromo-arabinosyl-uracile avait été décrite. Le présent travail fait état d'un isomorphisme structural entre le 5-bromo-arabinosyl-uracile et l'arabinosyl-thymine qui en est le produit naturel.

L'arabinosyl-thymine nous a été fourni par M. Privat de Garilhe sous la forme d'une poudre microcristalline. Ce produit a été recristallisé par évaporation lente à la température ambiante dans une solution de méthanol et d'eau. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X par ces cristaux, sur un goniomètre de Weissenberg, a montré que le système est monoclinique, groupe spatial $P\,2_1$, comme pour le 5-bromo-arabinosyl-uracile, et que les paramètres de la maille cristalline sont proches de ceux du premier corps étudié.

Soit

$$a = 5{,}1\ \text{Å} \pm 0{,}1, \qquad b = 11{,}0\ \text{Å} \pm 0{,}1, \qquad c = 9{,}7\ \text{Å} \pm 0{,}1,$$
$$\beta = 93^\circ, \qquad Z = 2.$$

Les taches des équateurs $0kl$ et $h0l$ ont été enregistrées par la méthode des films multiples sur chambre de Weissenberg avec la radiation K_α du cuivre. Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation; il a été tenu compte du dédoublement de taches. Les facteurs d'échelle ont été évalués par la méthode de Wilson ainsi que le coefficient du facteur de température général égal à 1,7.

Un calcul de facteurs de structure a été effectué en plaçant les atomes aux mêmes positions que celles trouvées pour le 5-bromo-arabinosyl-uracile et en remplaçant le brome par un méthyle, compte tenu de la différence de longueur de liaison.

Le facteur d'accord $R = \Sigma \big|\,|F_0| - |F_c|\,\big| / \Sigma |F_0|$ était alors égal à 27 %. Un affinement par moindres carrés des facteurs d'échelle puis du coefficient général d'agitation thermique, d'une part, et des paramètres atomiques, par groupes de cinq atomes d'autre part, a conduit à un facteur d'accord de 0,135. La projection non centrée OY.OZ calculée par série différente de Fourier n'a pas montré de pics parasites importants. Le tableau ci-joint donne la liste des coordonnées atomiques.

L'étude enfin des caractères cristallographiques élémentaires du 5-iodo-arabinosyl uracile, a montré que ce corps n'est pas isomorphe des deux

TABLEAU

Tableau des coordonnées atomiques exprimées en fraction de maille

Atome	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Me	0,64	0,52	0,83
N_1	0,19	0,71	1,05
C_2	0,04	0,77	0,96
N_3	0,07	0,75	0,82
C_4	0,26	0,67	0,77
C_5	0,43	0,60	0,87
C_6	0,38	0,63	1,02
C'_1	—0,09	0,82	0,72
C'_2	0,01	0,94	0,68
C'_3	—0,10	0,96	0,53
C'_4	—0,23	0,83	0,50
C'_5	—0,15	0,78	0,35
O'_1	—0,11	0,75	0,60
O_2	—0,13	0,85	0,99
O'_3	—0,33	1,04	0,52
O'_2	0,29	0,94	0,68
O'_5	0,15	0,76	0,35
O_6	0,51	0,58	1,11

précédents, qu'il cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1$, et que les paramètres de la maille sont :

$$a = 4{,}8\ \text{Å} \pm 0{,}2, \quad b = 7{,}1\ \text{Å} \pm 0{,}2, \quad c = 17{,}5\ \text{Å} \pm 0{,}2,$$
$$\beta = 97^\circ, \quad Z = 2.$$

Le phénomène d'isomorphisme structural a déjà été montré dans le cas de deux nucléosides, la guanosine et l'isosine (²) et ne peut donc être considéré comme une preuve de rigidité moléculaire (³). Cependant l'idée déjà émise du blocage des arabinosyl-pyrimidines autour de la liaison glycosidique par le groupe OH-2′ de l'arabinose (⁴) éclaire de manière particulièrement intéressante la compréhension du processus de cristallisation de ces nucléosides.

Une étude comparée de ces molécules sera exposée plus en détail ultérieurement.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(¹) P. TOUGARD, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 37, 1969, p. 961.

(²) U. THEWALT, C. E. BUGG et R. E. MARSH, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1089.

(³) W. SAENGER et JACOBI, *Angew. Chem.*, 3, 1971, p. 187.

(⁴) W. GUSCHLBAUER et M. PRIVAT DE GARILHE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 51, 1969, p. 511.

Laboratoire de Cristallochimie,
C. N. R. S.,
E. R. nº 63,
Faculté des Sciences,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du cisdiphosphine-diiodo-fer dicarbonyle.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Birck, Yves Le Cars, Noël Baffier, Jean-Jacques Legendre** et **Michel Huber**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure du composé *cis* $FeI_2(CO)_2(PH_3)_2$ a été étudiée par diffraction des rayons X.
La détermination des paramètres structuraux a permis de vérifier la symétrie moléculaire C_{2v} et de mesurer les distances Fe—I (2,63 ± 0,01 Å) et Fe—P (2,26 ± 0,02 Å). Le facteur d'accord au terme de l'affinement est de 0,092.

Le composé $FeI_2(CO)_2(PH_3)_2$ dont nous avons déterminé la structure est un solide brunâtre opaque. Les monocristaux sont obtenus par recristallisation dans le dibromoéthane ([1]).

L'étude infrarouge des cristaux permet de leur attribuer une symétrie moléculaire du type C_{2v} [([1]), ([2])].

Les spectres de cristal tournant et de Weissenberg ont montré que le cristal est monoclinique et qu'il appartient au groupe d'espace $P\,2_1/a$. Les paramètres cristallins sont les suivants :

$a = 13{,}13 \pm 0{,}01$ Å; $b = 7{,}71 \pm 0{,}01$ Å; $c = 10{,}83 \pm 0{,}01$ Å; $\gamma = 103^\circ{,}8$.

Des mesures de densité indiquent la présence de quatre molécules par maille. Le motif asymétrique est constitué d'une molécule $FeI_2(CO)_2(PH_3)_2$.

Mesure des intensités. — Les mesures d'intensités ont été effectuées sur un diffractomètre Seifert équipé d'un tube au molybdène. Le cristal est positionné à la main sur un berceau d'Euler pour chacune des réflexions *hkl*.

Ces mesures ont porté sur 426 réflexions indépendantes se trouvant dans 1/4 d'espace réciproque correspondant à un angle de Bragg θ inférieur à 15°,5.

Interprétation des résultats expérimentaux. — Les coordonnées des deux atomes d'iode sont déterminées par la fonction de Patterson tridimensionnelle, celles des atomes de fer et de phosphore le sont après plusieurs sommes de Fourier. La position des groupes CO, dont le « poids électronique » est relativement faible par rapport aux autres types d'atomes, n'a pu être déterminée avec précision.

L'ensemble des paramètres atomiques (coordonnées et facteurs de température) est affiné par la méthode des moindres carrés ([3]). Après l'introduc-

tion de facteurs de température anisotropes pour les deux atomes d'iode de la molécule, le facteur d'accord $\sum||F_0| - |F_c||/\sum|F_0|$ se stabilise à la valeur 0,092. Dans le tableau I, sont indiqués les coordonnées atomiques et les facteurs de température pour chacun des atomes de la molécule.

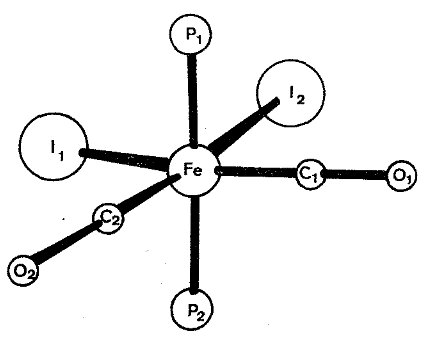


Fig. 1

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — La figure 1 (vue de la molécule) et la figure 2 (vue de la maille) montrent que la molécule $FeI_2(CO)_2(PH_3)_2$

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteur de température (B)

Atomes	x	y	z	B (Å²)
Fe	0,2468 (6)	0,265 (1)	0,1487 (7)	2,0
I_1	0,3931 (3)	0,1012 (5)	0,0816 (4)	4,1
I_2	0,1672 (3)	0,2500 (5)	0,9249 (4)	4,2
P_1	0,358 (1)	0,522 (2)	0,095 (1)	3,1
P_2	0,138 (1)	0,009 (2)	0,181 (1)	3,9
C_1	0,149 (5)	0,395 (8)	0,186 (5)	3,1
O_1	0,406 (3)	0,535 (5)	0,714 (4)	4,4

Les nombres entre parenthèses indiquent l'écart type dans l'unité qui correspond au dernier chiffre significatif.

Note. — La position des atomes du deuxième groupement carbonyle n'a pu être déterminée avec une précision suffisante pour être significative.

possède un plan de symétrie : celui contenant l'atome de fer, les deux atomes d'iode et les deux carbonyles.

Les deux iode et les deux carbonyle se placent en position *cis* par rapport au fer.

D'autre part, le plan contenant le fer et les deux atomes de phosphore, perpendiculaire au plan précédent, est aussi plan de symétrie.

L'intersection de ces deux plans est un axe d'ordre 2 pour la molécule.

Nous retrouvons donc la symétrie moléculaire C_{2v} caractéristique de ces composés *cis*.

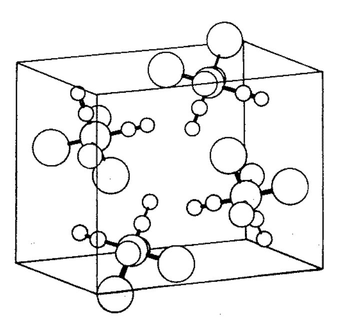


Fig. 2.

Les phosphores sont légèrement penchés vers la bissectrice de l'angle IFeI (tableau II); ce dernier, un peu supérieur à un angle droit, exprime ainsi la répulsion des atomes d'iode volumineux.

L'accord entre les deux distances Fe—I et la concordance entre les distances Fe—P permettent d'évaluer la précision avec laquelle sont déterminées les distances entre atomes lourds.

TABLEAU II

Distances et angles intramoléculaires

Distances (Å)		Angles (°)	
Fe—I_1	2,64 (1)	I_1—Fe—I_2	93,0 (3)
Fe—I_2	2,63 (1)	C_1—Fe—C_2	99 (4)
Fe—P_1	2,24 (2)	P_1—Fe—P_2	173,2 (7)
Fe—P_2	2,27 (2)		
Fe—C_1	1,85 (7)		
C_1—O_1	1,05 (9)		

Par contre, les autres distances sont moins bien connues, voire même sans signification réelle pour certaines d'entre elles. C'est le cas du deuxième carbonyle de la molécule.

En conclusion, cette étude, malgré l'imprécision due au déséquilibre considérable atomes lourds/atomes légers et au nombre réduit des mesures

expérimentales par rapport au nombre de paramètres à déterminer, permet de vérifier la symétrie moléculaire C_{2v} du composé et de montrer que les longueurs de liaisons entre atomes lourds sont voisines de la somme des rayons covalents.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) M. Bigorne, A. Loutellier et M. Pankowski, *J. Organometall. Chem.*, 23, 1970, p. 201.

(2) M. Pankowski et M. Bigorne, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 239.

(3) Programme Saphyr d'après W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, *Or-FLS, A Fortran cristallographic least squares program*, Oak Ridge National Laboratory, Tenessee, 1962.

Laboratoire de Chimie appliquée,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique de deux hydrates du gallate (III) de lithium.* Note (*) de Mme **Claude Caranoni**, Mlle **Marguerite Barres** et M. **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

Les cristaux que déposent les solutions aqueuses sursaturées en gallate (III) de lithium à la température ambiante, ont pour formule $LiGaO_2.8\,H_2O$. Ils cristallisent dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace P 3 m 1 et une molécule par maille dont les paramètres sont : $a = b = 6{,}79$ Å et $c = 6{,}40$ Å. A $41 \pm 2°C$ ce composé perd deux molécules d'eau pour donner l'hydrate $LiGaO_2.6\,H_2O$ qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace le plus probable C 2, quatre molécules par maille; $a = 17{,}34$ Å, $b = 6{,}41$ Å, $c = 7{,}55$ Å et $\beta = 92°30'$.

La morphologie des cristaux et l'indexation du diagramme de poudre de chacun de ces hydrates sont données.

Le produit utilisé dans ce travail a été préparé par une méthode déjà décrite [1] consistant essentiellement à porter à 800°C un mélange homogène et équimoléculaire de GaOOH et de LiOH en poudre puis à dissoudre le sel anhydre obtenu, $LiGaO_2$, dans l'eau décarbonatée, par ébullition à reflux sous atmosphère inerte. Les solutions légèrement sursaturées laissent alors déposer à 20°C des cristaux incolores en forme de plaquettes hexagonales, de formule chimique $LiGaO_2.8\,H_2O$.

Seule la cristallographie de la forme anhydre était connue à ce jour [[2], [3]]. Différents diagrammes de Laue réalisés sur les cristaux de cet hydrate mettent en évidence des éléments de symétrie qui permettent de classer le cristal dans le groupe de Laue $\bar{3}\,m$. Les figures de corrosion obtenues avec des solutions de soude différemment concentrées ont une symétrie qui confirme l'appartenance du cristal à ce groupe.

Déterminés d'abord par la méthode du cristal oscillant puis tournant, affinés ensuite par indexation du diagramme de poudre (tableau I), les paramètres retenus sont les suivants :

$$a = b = 6{,}79 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}40 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

Les mesures d'intensité figurant dans le tableau I ne sont qu'indicatives, la finesse des grains de la poudre irradiée étant insuffisante. En effet, les diagrammes de poudre ont été réalisés sur goniomètre avec porte-échantillon horizontal, en irradiant une plage de 2 cm² environ ménagée dans un creuset étanche et rempli d'une quantité importante de cristaux broyés dans un peu de solution. Dans ces conditions la déshydratation est suffisamment ralentie pour permettre l'obtention de diagrammes reproductibles et entièrement déchiffrables avec les paramètres indiqués ci-dessus, ce qui n'est pas le cas des diagrammes réalisés sur poudre dans un tube capillaire, l'opération de broyage préliminaire provoquant une perte d'eau par les cristaux.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $LiGaO_2 . 8\,H_2O$

λ $CuK_\alpha = 1{,}541$ Å

d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	$\frac{I}{I_0}$	d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	$\frac{I}{I_0}$
$6{,}41_1$	$6{,}40_2$	0 0 1	40	$2{,}01_0$	$2{,}01_4$	1 0 3 $\bar{1}$ 1 3	1
$5{,}88_5$	$5{,}88_5$	1 0 0 $\bar{1}$ 1 0	4	$1{,}96_1$	$1{,}96_1$	3 0 0 $\bar{3}$ 3 0	1
$4{,}34_5$	$4{,}34_5$	1 0 1 $\bar{1}$ 1 1	45	$1{,}87_5$	$1{,}87_5$	3 0 1	<1
$3{,}38_1$	$3{,}39_5$	1 1 0 $\bar{2}$ 1 0	10	$1{,}82_5$	$1{,}82_2$	2 1 2 $\bar{3}$ 1 2 $\bar{3}$ 2 2	1
$3{,}20_2$	$3{,}20_9$	0 0 2	100	$1{,}81_2$	$1{,}81_0$	1 1 3 $\bar{2}$ 1 3	2
$3{,}00_5$	$3{,}00_1$	1 1 1 $\bar{2}$ 1 1	5	$1{,}73_2$	$1{,}73_1$	2 0 3 $\bar{2}$ 2 3	<1
$2{,}94_3$	$2{,}94_2$	2 0 0 $\bar{2}$ 2 0	2	$1{,}70_4$	$1{,}69_8$	2 2 0 $\bar{4}$ 2 0	3
$2{,}81_3$	$2{,}81_7$	1 0 2 $\bar{1}$ 1 2	6	$1{,}67_4$	$1{,}67_4$	3 0 2	2
$2{,}67_3$	$2{,}67_3$	2 0 1 $\bar{2}$ 2 1	4	$1{,}64_1$	$1{,}64_2$	2 2 1	1
$2{,}33_6$	$2{,}33_3$	1 1 2 $\bar{2}$ 1 2	6	$1{,}63_0$	$1{,}63_1$	3 1 0 $\bar{4}$ 1 0 $\bar{4}$ 3 0	1
$2{,}22_5$	$2{,}22_3$	2 1 0 $\bar{3}$ 1 0 $\bar{3}$ 2 0	1	$1{,}60_3$	$1{,}60_3$	0 0 4	1
$2{,}17_1$	$2{,}16_8$	2 0 2 $\bar{2}$ 2 2	3	$1{,}58_1$	$1{,}58_1$	1 3 1 $\bar{4}$ 1 1	1
$2{,}14_3$	$2{,}14_0$	0 0 3	1	$1{,}54_5$	$1{,}54_6$	1 0 4 $\bar{1}$ 1 4	6
$2{,}09_2$	$2{,}10_0$	2 1 1 $\bar{1}$ 3 1 $\bar{3}$ 2 1	1	$1{,}54_1$	$1{,}54_1$	2 1 3 $\bar{3}$ 1 3	5

Les clichés de précession des plans réciproques $(h, k, \overline{h+k}, l)$ avec d'une part $l = 0$, 1, 2 ou 3 et d'autre part $h = 0$ ou 1 confirment les valeurs trouvées pour les paramètres et vérifient les réflexions observées sur le diagramme de poudre. Quelle que soit la famille de plans considérée, il y a réflexion sans condition sur la valeur d'un indice.

Les directions de contrainte suivant lesquelles le moment électrique développé n'est pas nul ([4]), sont caractéristiques de la classe antihémiédre $3\,m$. De plus, observé le long de l'axe ternaire, sur 1,5 mm d'épaisseur, un cristal de cet hydrate ne provoque pas de rotation décelable du plan de polarisation de la lumière. Ces propriétés permettent d'opter pour le groupe d'espace $P\,3\,m\,1$.

TABLEAU II

Diagramme de poudre de $LiGaO_2.6\,H_2O$. λ CuK_α

d_{mes}	d_{calc}	$h\,k\,l$	$\frac{I}{I_0}$
8,66	8,67	2 0 0	1
7,58	7,55	0 0 1	2
6,01	6,01	1 1 0	30
5,82	5,81	$\bar{2}$ 0 1	20
5,56	5,56	2 0 1	20
4,74	4,73	$\bar{1}$ 1 1	90
4,66	4,66	1 1 1	20
4,34	4,33$_5$	4 0 0	100
4,29	4,29	3 1 0	25
3,81	3,82	$\bar{4}$ 0 1	20
3,77	3,77	$\bar{3}$ 1 1 0 0 2	30
3,68	3,68 3,67	4 0 1 3 1 1	10
3,51	3,51	2 0 2	10
3,40	3,40	2 0 2	25
3,20	3,21	$\bar{1}$ 1 2	80
3,18	3,18 3,17	0 2 0 1 1 2	50
3,05	3,05	5 1 0	50
2,99	3,00	2 2 0	2
2,91	2,91	$\bar{4}$ 0 2	20
2,88	2,89	6 0 0 $\bar{3}$ 1 2	40
2,86	2,86	$\bar{5}$ 1 1	10
2,80	2,80	$\bar{2}$ 2 1	15
2,79	2,79	5 1 1	10
2,77	2,78 2,77	4 0 2 2 2 1	20
2,75	2,75 2,74	3 1 2 $\bar{6}$ 0 1	5

d_{mes}	d_{calc}	$h\,k\,l$	$\frac{I}{I_0}$
2,66	2,66	6 0 1	3
2,57	2,57	4 2 0	15
2,52	2,52	0 0 3	1
2,45	2,45	$\bar{4}$ 2 1	3
2,44	2,44	0 2 2	3
2,43	2,43	$\bar{2}$ 0 3	5
2,41	2,41	4 2 1 $\bar{5}$ 1 2	3
2,34	2,34	$\bar{6}$ 0 2	2
2,32$_8$	2,33$_2$ 2,32$_9$ 2,32$_2$	1 1 3 2 2 2 5 1 2	20
2,30$_5$	2,30$_5$	7 1 0 1 1 3	15
2,24$_0$	2,24$_2$ 2,23$_3$	6 0 2 $\bar{7}$ 1 1	20
2,21$_3$	2,21$_4$	$\bar{4}$ 0 3	1
2,20$_0$	2,19$_9$	$\bar{3}$ 1 3	15
2,18$_0$	2,17$_9$	7 1 1	5
2,16$_6$	2,16$_5$	8 0 0	5
2,14$_9$	2,15$_0$	$\bar{4}$ 2 2	20
2,13$_9$	2,14$_2$ 2,13$_8$	6 2 0 3 1 3	15
2,13$_0$	2,13$_2$	4 0 3	10
2,09$_7$	2,09$_9$	4 2 2	5
2,04$_6$	2,04$_5$	$\bar{1}$ 3 1	10
2,03$_7$	2,03$_5$	1 3 1	15
2,00$_0$	2,00$_3$ 2,00$_0$	$\bar{7}$ 1 2 3 3 0	5

L'observation du faciès au microscope optique et les mesures d'angles effectuées au goniomètre ont permis de mettre en évidence les formes cristallines suivantes : 1/2 $\{0001\}$, 1/2 $\{10\bar{1}0\}$ et 1/2 $\{10\bar{1}1\}$.

La densité a été mesurée par la méthode des poussées dans différents solvants. Aussi bien à partir de poudres que de monocristaux séchés, la valeur obtenue est 1,67 $\pm$ 0,01, ce qui conduit à une molécule de $LiGaO_2.8\,H_2O$ par maille.

L'évolution du sel au cours du chauffage a été enregistrée par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie. A 41 $\pm$ 2°C, il perd deux molécules d'eau pour donner l'hydrate $LiGaO_2.6\,H_2O$ qui cristallise également à partir de solutions sursaturées maintenues à 45°C.

Les cristaux se présentent encore sous forme de plaquettes hexagonales plus allongées que les précédentes et se transforment au vieillissement en bâtonnets parallélépipédiques. Dans les deux cas, les éléments de symétrie mis en évidence permettent de classer ce composé dans le système monoclinique, groupe de Laue $2/m$. Les cristaux isolés sont rares et la présence d'une macle ne facilite pas les réglages.

Les paramètres déduits de clichés de cristal tournant et affinés par indexation du diagramme de poudre (tableau II) sont les suivants :

$$a = 17{,}34 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 6{,}41 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}55 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$\beta = 92°30' \pm 15'.$$

Les réflexions sur les plans ont été vérifiées par clichés de précession des strates réciproques ($hk0$) et ($hk1$) d'une part et ($h0l$), ($h1l$) et ($h2l$) d'autre part.

Elles obéissent aux conditions suivantes :

$$h\ k\ l : \quad h + k = 2n,$$
$$h\ 0\ l : \quad (h = 2n),$$
$$0\ k\ 0 : \quad (k = 2n)$$

qui déterminent le groupe spatial C 2, C m ou C $2/m$.

Mais sous l'effet d'une contrainte exercée parallèlement à l'axe hypothétique d'ordre 2 ou suivant deux directions perpendiculaires, le cristal développe suivant cet axe un moment électrique important.

Il n'appartient donc pas à la classe de symétrie holoèdre. Le fait que la composante du moment électrique soit la plus grande suivant cet axe donne une plus forte présomption pour le groupe d'espace C 2.

La densité mesurée est 1,77 ± 0,01; la maille contient quatre molécules. Les mesures des différents angles déterminés par deux faces cristallines ont permis d'indexer les formes suivantes : $\{100\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$ et $1/2\ \{110\}$, $1/2\ \{111\}$, $1/2\ \{\bar{1}11\}$.

L'étude structurale de ces deux hydrates et la cristallographie des autres sels mis en évidence se poursuivent.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) M. Barres, P. de La Bretèque et L. Lagarde, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 627.

(2) R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 457.

(3) M. Marezio, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 481.

(4) J. F. Nye, *Propriétés physiques des Cristaux*, Dunod, Paris, 1961.

Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline, associé au C. N. R. S., Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Li_5AlO_4-Li_5FeO_4. *Mise en évidence d'un composé* $Li_5Al_{4/7}Fe_{3/7}O_4$. Note (*) de MM. **Alain Malve**, **Charles Gleitzer** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

En dessous de 800°C, les formes basse-température du ferrite et de l'aluminate sont entièrement miscibles. Au-dessus, les formes haute-température présentent des miscibilités limitées et conduisent à un composé $Li_5Al_{4/7}Fe_{3/7}O_4$ cristallisant dans le système orthorhombique, isotype de β Li_5GaO_4 de groupe spatial C 222, avec répartition statistique des ions trivalents.

Dans la série Li_5MO_4, F. Stewner et R. Hoppe [(1) à (4)] ont, en particulier, caractérisé les composés correspondants à M = Al et Ga sous deux formes allotropiques α (basse température) et β (haute température) avec un point de transition à 800°C. Par des études sur monocristaux, ils ont montré que les quatre structures dérivent de celle de Li_2O et se formulent $Li_5M\square_2O_4$, c'est-à-dire que les sites cationiques renferment

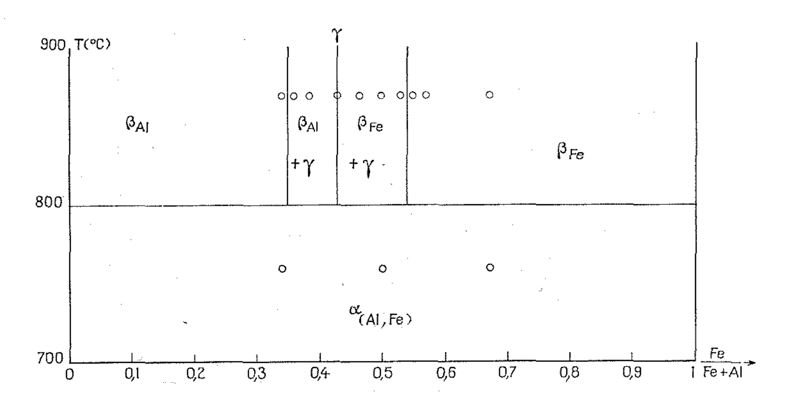
TABLEAU

N°	d_{mes}	I	h k l	d_{calc}
1	4,60	58	2 0 0	4,61
2	4,45	41	0 2 0	4,47
3	3,74	100	1 1 1	3,75
4	3,20	20	2 2 0	3,21
5	2,635	14	2 2 1	2,635
6	2,460	19	3 1 1	2,460
7	2,415	18	1 3 1	2,415
8	2,063	9	2 0 2	2,064
9	2,047	10	{ 4 2 0 ; 0 2 2 }	2,049
10	2,001	2	2 4 0	2,010
11	1,941	30	3 3 1	1,941
12	1,875	7,5	2 2 2	1,873
13	1,804	9	3 1 2	1,807
14	1,785	3	1 3 2	1,789
15	1,769	1	1 5 0	1,755
16	1,677	2	5 1 1	1,682
17	1,633	29	4 0 2	1,631
18	1,605	51	{ 4 4 0 ; 0 4 2 }	1,605
19	1,528	4	4 2 2	1,532
20	1,511	4	2 4 2	1,515

trois espèces entre lesquelles de nombreuses possibilités d'ordre sont concevables; d'après ces auteurs l'aluminate α et le gallate α sont isotypes et correspondent à un ordre des ions trivalents et des ions lithium; par contre, les variétés β présentent la même répartition des ions trivalents mais un ordre différent pour les lithium.

Dans une Note précédente ([5]) nous avons montré l'existence d'un homologue au fer Li_5FeO_4 avec également deux variétés allotropiques et un point de transition à 805°C. La forme α (basse température) est isotype de l'aluminate α et du gallate α, tandis que la forme β (haute température) présente seulement de fortes analogies avec β Li_5AlO_4.

En attendant les résultats d'une étude en cours sur monocristal de β Li_5FeO_4, et en relation avec des recherches simultanées par spectrométrie Mössbauer, il a donc paru intéressant d'envisager le diagramme de phases du système Li_5AlO_4-Li_5FeO_4.



Le domaine de températures est compris entre 700 et 900°C. Les diverses compositions sont obtenues à partir des corps purs placés sous azote dans une nacelle d'argent. Il faut surtout veiller à l'absence de vapeur d'eau.

Les formes basse-température s'avèrent miscibles en toutes proportions, ce qui confirme l'isotypie. Par contre, les variétés haute-température présentent une miscibilité limitée et, de plus, il apparaît un composé intermédiaire pour la composition $Li_5Al_{4/7}Fe_{3/7}O_4$. Le tableau donne la liste des distances réticulaires correspondant aux 20 premières raies de son diagramme de rayons X.

L'indexation indiquée est faite sur la base d'une maille analogue à celle de β Li_5GaO_4. Les caractéristiques sont :

$a = 9,227$ Å, $b = 8,936$ Å, $c = 4,614$ Å.
Z = 4 (*densité mesurée* : 2,41 ± 0,01 g/ml; *densité calculée* : 2,41).

Groupe spatial C 222. Répartition statistique des ions trivalents.

L'analyse élémentaire vérifie la formule proposée en ce qui concerne le rapport Al/Fe : le dosage conduit à 1,328. La figure donne une représentation du diagramme de phases.

Il n'est pas inattendu de trouver, entre l'aluminate et le ferrite, un composé intermédiaire dont la structure correspond au gallate, puisque

le gallium s'intercale, au point de vue des rayons ioniques, entre l'aluminium et le fer. Or précisément dans β Li_5AlO_4, la taille réduite de l'ion aluminium lui permet de figurer avec 4 Li^+ parmi les premiers voisins cationiques de certains des ions lithium, ce qui ne semble pas possible avec l'ion gallium [2]. La miscibilité complète des formes β Li_5AlO_4 et Li_5FeO_4 n'était donc pas possible pour cette raison.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) F. Stewner et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 380, 1971, p. 241.
(2) F. Stewner et R. Hoppe, *Ibid.*, 381, 1971, p. 149.
(3) F. Stewner et R. Hoppe, *Ibid.*, 381, 1971, p. 140.
(4) F. Stewner et R. Hoppe, *Naturwiss.*, 55, 1968, p. 297.
(5) G. Demoisson, F. Jeannot, C. Gleitzer et J. Aubry, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 458.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mailles cristallines des composés* $Na_2ZnMo_2O_8$ *et* $Na_2Zn_2Mo_2O_9$. Note (*) de Mme **Suzanne Launay**, Mlle **Catherine Gicquel** et M. **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mailles cristallines de deux molybdates doubles mis en évidence dans le binaire $Na_2Mo_2O_7$-ZnO ont été précisées. Le premier, $Na_2ZnMo_2O_8$, cristallise dans le système orthorhombique ($a = 5{,}21$ Å, $b = 10{,}77$ Å, $c = 17{,}85$ Å), tandis que le second, $Na_2Zn_2Mo_2O_9$, appartient à la symétrie rhomboédrique ($a = 13{,}90$ Å et $c = 9{,}36$ Å).

Le diagramme partiel des équilibres entre phases condensées établi entre 0 et 55 % en poids de ZnO, par analyses thermiques directe et différentielle met en évidence l'existence de deux espèces nouvelles. Leur étude structurale sera entreprise ultérieurement.

Les échantillons préparés à partir de dimolybdate de sodium $Na_2Mo_2O_7$ [1] et l'oxyde de zinc ZnO en proportions stœchiométriques sont portés vers 1200°C pendant plusieurs heures puis soumis à un refroidissement lent (15° C.h^{-1}). Les monocristaux obtenus se présentent sous la forme

Tableau I

Diagramme Debye-Scherrer du composé $Na_2ZnMo_2O_8$ (forme basse)

d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{calc} (Å)	h k l
$9{,}25_3$	tf	$9{,}22_1$	0 1 1
$8{,}92_7$	f	$9{,}92_5$	0 0 2
$5{,}38_4$	f	$5{,}38_5$	0 2 0
$4{,}51_4$	f	$4{,}52_9$	1 1 1
$3{,}89_7$	f	$3{,}91_5$	1 0 3
$3{,}50_0$	m	$3{,}51_9$	0 3 1
$3{,}44_3$	TF	$3{,}44_9$	1 2 2
$3{,}37_9$	TF	$3{,}38_6$	1 0 4
$3{,}25_2$	f	$3{,}23_0$	1 1 4
$3{,}16_1$	f	$3{,}16_6$	1 2 3
$3{,}07_6$	m	$3{,}07_3$	0 3 3
$2{,}91_9$	F	$2{,}91_4$	1 3 1
$2{,}85_9$	f	$2{,}86_6$	1 2 4
$2{,}83_4$	f	$2{,}83_9$	1 1 5
$2{,}68_4$	F	$2{,}69_2$	0 4 0
$2{,}64_2$	F	$2{,}64_6$	1 3 3
$2{,}59_4$	F	$2{,}60_0$	0 2 6
			2 0 0
$2{,}57_1$	m	$2{,}57_2$	2 0 1
			0 4 2
$2{,}43_3$	tf	$2{,}43_1$	2 1 2
$2{,}31_8$	tf	$2{,}32_1$	2 2 1
$2{,}29_8$	tf	$2{,}30_5$	0 4 4
$2{,}27_9$	tf	$2{,}27_6$	1 3 5
$2{,}22_7$	tf	$2{,}23_1$	0 0 8
$2{,}21_4$	tf	$2{,}21_8$	1 4 3
$2{,}17_4$	tf	$2{,}17_8$	2 2 3
$2{,}10_1$	f	$2{,}10_1$	2 0 5
			2 3 0
$2{,}08_5$	f	$2{,}09_1$	2 3 1
$2{,}07_6$	tf	$2{,}07_8$	0 3 7
			2 2 4
$2{,}06_7$	tf	$2{,}06_2$	2 1 5
			0 2 8
$2{,}05_3$	tf	$2{,}05_0$	1 0 8
$2{,}04_4$	f	$2{,}04_9$	2 3 2
$2{,}01_8$	f	$2{,}02_5$	0 5 3
–	–	$2{,}01_4$	1 1 8
$1{,}97_9$	f	$1{,}97_7$	1 5 1
$1{,}95_1$	f	$1{,}95_0$	0 1 9
–	–	$1{,}95_7$	2 2 5
			2 0 6
$1{,}93_1$	f	$1{,}93_0$	1 3 7
$1{,}90_8$	tf	$1{,}90_4$	2 3 4
$1{,}88_4$	tf	$1{,}88_7$	1 5 3
$1{,}86_6$	f	$1{,}87_0$	2 4 0
–	f	$1{,}86_3$	1 4 6
$1{,}85_5$	f	$1{,}86_0$	2 4 1
–	–	$1{,}85_3$	1 0 9

d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d_{calc} (Å)	h	k	l
$1,83_4$	tf	$1,83_9$	2	2	6
–	–	$1,83_0$	2	4	2
$1,82_0$	tf	$1,82_0$	2	0	7
$1,78_9$	tf	$1,78_6$	0	6	1
			0	0	10
$1,77_7$	tf	$1,78_0$	1	3	8
$1,75_5$	tf	$1,75_9$	0	6	2
–	–	$1,75_2$	1	2	9
$1,73_1$	tf	$1,73_6$	0	3	9
$1,72_0$	tf	$1,71_8$	2	3	6
			0	4	8
–	–	$1,72_4$	2	4	4
			2	2	7
$1,66_2$	m	$1,66_4$	3	0	3
			0	6	4
$1,65_0$	f	$1,65_1$	2	5	1
			1	5	6
$1,64_0$	f	$1,64_3$	3	2	1
			3	1	3
$1,62_8$	f	$1,63_0$	2	5	2
–	–	$1,62_3$	2	3	7
$1,61_8$	f	$1,61_6$	3	0	4
$1,60_0$	f	$1,59_7$	3	1	4
$1,58_7$	f	$1,58_6$	1	6	4
			3	2	3
$1,57_8$	f	$1,58_3$	2	4	6
$1,55_2$	f	$1,55_4$	2	5	4
			3	3	1
$1,54_5$	f	$1,54_7$	3	2	4
–	–	$1,54_3$	3	1	5
$1,52_7$	f	$1,52_7$	1	3	10
			1	4	9

d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å)	h	k	l
$1,50_5$	f	$1,50_8$	3	3	3
			2	4	7
–	–	$1,50_4$	2	5	5
$1,49_2$	f	$1,49_7$	3	0	6
$1,48_2$	f	$1,48_5$	1	5	8
$1,46_6$	f	$1,47_0$	1	7	1
$1,45_3$	f	$1,45_2$	3	4	1
			1	7	2
$1,43_7$	tf	$1,43_8$	3	4	2
–	–	$1,43_3$	2	6	3
			3	0	7
			2	4	8
$1,42_8$	tf	$1,43_0$	3	3	5
$1,41_4$	tf	$1,41_5$	3	4	3
–	–	$1,41_2$	0	7	5
			1	6	7
$1,39_8$	tf	$1,39_8$	0	6	8
			1	7	4
$1,39_3$	ft	$1,39_0$	2	5	7
$1,38_3$	tf	$1,38_5$	3	2	7
			3	4	4
–	–	$1,38_2$	3	3	6
$1,35_9$	tf	$1,36_0$	2	4	9
			2	3	10
			3	1	8
$1,34_6$	tf	$1,34_6$	3	5	1
			0	8	0
$1,29_7$	tf	$1,29_9$	1	8	1
			4	0	0
			4	0	1
			3	1	9
$1,28_5$	tf	$1,28_6$	4	1	1
			4	0	2

de petites aiguilles transparentes. Les poudres sont examinées dans une chambre Guinier de Wolff; les monocristaux sont étudiés suivant les techniques du cristal tournant, de Weissenberg et de Buerger.

Les espèces rencontrées dans cette étude sont :

— le composé $Na_2ZnMo_2O_8$, responsable d'une péritexie à 614°C, présente deux variétés énantiotropes; la température de transformation est 552°C. Le diagramme de poudre de la variété stable à basse température, peut s'indexer (tableau I) dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 5{,}21 \text{ Å}, \qquad b = 10{,}77 \text{ Å}, \qquad c = 17{,}85 \text{ Å}.$$

La densité mesurée est 4,20; elle correspond à six motifs $Na_2ZnMo_2O_8$ par maille. Ce composé est isotype de molybdates doubles [(2), (3), (4)] appartenant au groupe d'espace P *nma*.

TABLEAU II

Diagramme Debye-Scherrer du composé $Na_2Zn_2Mo_2O_9$

d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d_{calc} (Å)	$h\ k.l$	d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d_{calc} (Å)	$h\ k.l$
$6,99_1$	m	$6,95_0$	1 1.0	$1,74_5$	tf	$1,74_7$	4 4.0
$4,37_2$	f	$4,36_2$	0 1.2	$1,73_7$	tf	$1,73_4$	$\bar{3}$ 1.5
$4,02_8$	F	$4,01_3$	0 3.0	$1,68_5$	m	$1,68_7$	0 6.3
$3,48_2$	TF	$3,47_5$	2 2.0	$1,59_5$	m	$1,59_0$	0 4.5
$3,30_6$	tf	$3,26_2$	1 2.2	$1,55_0$	m	$1,54_9$	$\bar{2}$ 5.5
$2,83_8$	TF	$2,84_0$	1 1.3	$1,51_9$	f	$1,51_8$	{ 4 4.3 / 3 6.0
$2,63_5$	TF	$2,62_7$	1 4.0	$1,42_0$	m	$1,42_0$	1 7.3
$2,31_6$	F	$2,31_6$	3 3.0	$1,41_0$	tf	$1,41_5$	1 5.5
$2,11_3$	ttf	$2,10_6$	5 1.1	$1,36_4$	m	$1,36_4$	3 6.3
$2,01_1$	f	$2,01_0$	{ 4 1.3 / 0 6.0	$1,34_0$	tf	$1,34_1$	{ 4 1.6 / 7 3.1
$1,93_2$	m	$1,92_8$	2 5.0	$1,33_5$	m	$1,33_7$	9 0.0
$1,85_9$	F	$1,85_0$	$\bar{1}$ 0.5				
$1,78_6$	tf	$1,78_5$	{ $\bar{5}$ 3.4 / $\bar{2}$ 2.5				

Un examen sur chambre Guinier-Lenné à température linéairement croissante a permis d'obtenir le diagramme de poudre correspondant à la variété haute température. Malgré des recuits importants, les distances réticulaires de la variété basse n'ont pu être parfaitement séparées de celles de la forme haute température.

— le composé $Na_2Zn_2Mo_2O_9$ donne lieu à une péritexie située à 620°C; le cristal a une symétrie rhomboédrique. L'indexation dans le système hexagonal (tableau II) conduit aux paramètres suivants :

$$a = 13{,}90\ \text{Å}, \qquad \text{et} \qquad c = 9{,}36\ \text{Å}.$$

Les conditions de réflexion possible : $hkil$, $-h+k+l=3n$ et 00.1, $l=3n$ conduisent aux groupes d'espaces R_3 ou R_{32}.

(*) Séance de 27 septembre 1971.

(1) P. CAILLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 1967, p. 4750.
(2) R. F. FLEVTSOVA et S. A. MAGARILL, *Kristallografiya*, 15 (4), 1970, p. 710.
(3) P. V. KLEVTSOV, *Kristallografiya*, 15, (4), 1971, p. 682.
(4) J. A. IBERS et G. W. SMITH, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 190.

E. R. n° 9, C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale
de la Sorbonne
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale,*
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
Université de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dissolution des composés du néodyme dans* $POCl_3$. Note (*) de MM. **Pierre Brun** et **Paul Caro**, transmise par M. Henri Moureu.

On montre que les propriétés optiques des solutions de néodyme dans $POCl_3$, utilisées dans les lasers à solvants lourds, peuvent s'interpréter par la formation d'un complexe $[Nd(PO_4)_3]^{6-}$.

La dissolution des sels de néodyme dans le mélange $POCl_3$-$SnCl_4$ a conduit à l'obtention de l'effet laser dans des conditions tout à fait satisfaisantes [1].

La réaction est interprétée [2] sous la forme

$$6\,POCl_3 + 3\,SnCl_4 + Nd_2O_3 \rightarrow 2\,Nd^{3+} + 3\,SnCl_6^{--} + 3\,P_2O_3Cl_4. \quad (1)$$

Les ions Nd^{3+} seraient solvatés par les molécules du solvant. On admet aussi la possibilité de formation de complexes à partir des composés issus de l'hydrolyse de $POCl_3$, à savoir $P_2O_3Cl_4$ ou HPO_2Cl_2.

La réaction (1) présente cependant le grave défaut de ne pas rendre compte de l'influence de l'eau. Il est en effet *indispensable*, pour atteindre les concentrations en Nd comprises entre 0,1 et 0,5 M utilisées dans les solutions lasers, d'introduire dans le mélange réactionnel une quantité d'eau relativement importante, la dissolution étant alors accompagnée d'un dégagement abondant de HCl.

Des études récentes ont montré que le spectre d'absorption des composés des terres rares était susceptible de fournir des renseignements importants sur l'entourage immédiat de l'ion et la coordination probable [3]. Le cas du néodyme est particulièrement favorable à cet égard. En effet, le niveau $^2P_{1/2}$ (autour de 23 300 cm^{-1}) de la configuration $4f^3$ donne, par sa position, une indication sur l'entourage de l'ion [4]. Cet effet néphélauxétique permet de distinguer assez bien les cas de coordination 7 et de coordination 9 qui sont de beaucoup les plus fréquents dans la chimie des lanthanides. La décomposition Stark du niveau de base $^4I_{9/2}$ du néodyme qui se mesure par les transitions observées au niveau non décomposé $^2P_{1/2}$ est caractéristique de la géométrie d'un environnement donné (position et distance).

Nous avons relevé le spectre optique (absorption et fluorescence) de Nd^{3+} dans $POCl_3$. Le niveau $^2P_{1/2}$ pour la solution s'observe pratiquement à la même position dans la série néphélauxétique que le niveau $^2P_{1/2}$ dans le phosphate de néodyme de type monazite $NdPO_4$. D'autre part (*fig.* 1), la décomposition Stark de $^4I_{9/2}$ est la même pour la solution et le phosphate. Une telle situation n'est possible que si l'environnement de Nd^{3+} dans les solutions de $POCl_3$ est extrêmement voisin de l'environnement

immédiat de Nd^{3+} dans $NdPO_4$ (monazite). Bien que la structure monazite soit assez imprécise et ait fait l'objet de travaux contradictoires ([5]), la structure la plus probable ([6]) indique que Nd^{3+} est entouré de neuf oxygènes (dont huit plus proches) appartenant à des groupes tétraédriques PO_4.

Partant de cette analogie, et de la nécessité expérimentale d'ajouter de l'eau à $POCl_3$ pour provoquer la dissolution, nous avons supposé que le

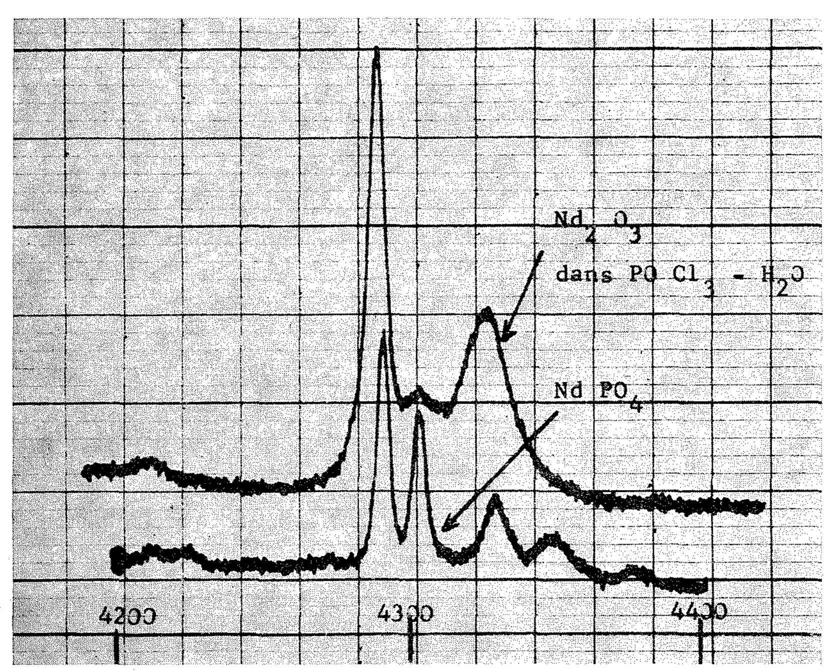


Fig. 1. — Transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (température ordinaire) de la configuration $4f^3$ pour Nd_2O_3 dissous dans la solution $POCl_3$-H_2O et pour $NdPO_4$ solide (structure monazite).

néodyme passait en solution sous la forme d'ions complexes anioniques $[Nd(PO_4)_3]^{6-}$. (Trois groupes tétraédriques PO_4 sont nécessaires, au moins, pour assurer les coordinations 8 ou 9.) De tels ions ne sont pas rares. Fromage et Faucherre ([7]) ont montré, en particulier, l'existence d'ions $[Ln(CO_3)_4]^{5-}$ dans les solutions de carbonates alcalins concentrés. Nous écrivons donc les réactions ci-dessous :

(2) $$5\,POCl_3 + 15\,H_2O + Nd_2O_3 \rightarrow 2\,\{[Nd(PO_4)_3]H_6\} + 18\,HCl\nearrow$$

ou avec $NdCl_3$

(3) $$3\,POCl_3 + 5\,H_2O + NdCl_3 \rightarrow \{[Nd(PO_4)_3]\,H_6\} + 12\,HCl\nearrow.$$

Nous avons tenté de vérifier les conséquences de notre hypothèse :

1° par dosage de la quantité d'eau nécessaire pour la dissolution;

2° par dosage de HCl.

La vérification a été effectuée en mesurant la densité optique d'une des raies d'absorption du néodyme, en fonction de la quantité d'eau introduite. Le volume de solvant étant de 30 cm³ et la masse de Nd_2O_3 de 2 g, nécessitant, d'après la réaction (2), 1,6 g d'eau pour une dissolution totale (soit 1,25 g Nd_2O_3/cm³ H_2O).

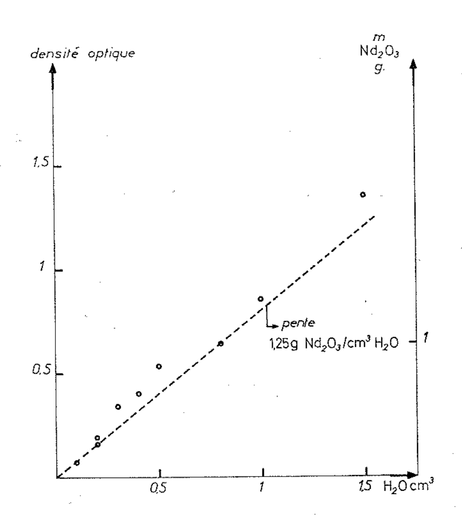


Fig. 2. — Détermination spectrophotométrique de la solubilité de Nd_2O_3 dans $POCl_3$ en fonction de la quantité d'eau ajoutée.

Les résultats sont reproduits sur la figure 2. On note une bonne concordance avec la théorie dans la limite des erreurs expérimentales dues en majeure partie à la nécessité de corriger les résultats pour tenir compte de la diminution de volume du solvant et inhérentes aussi au fait que $POCl_3$ est un solvant très difficile à obtenir anhydre (donc il se dissout toujours un peu plus de néodyme que prévu théoriquement).

Le dosage du HCl dégagé confirme les résultats, les mesures étant ici entachées d'une erreur qui peut être assez grande, en cas d'entraînement de vapeurs du solvant.

Les solutions ainsi obtenues présentent toutes les caractéristiques optiques des solutions classiques avec $SnCl_4$, si ce n'est l'absence totale de fluorescence infrarouge de l'ion néodyme. Ceci est en accord avec la théorie bien vérifiée de la désexcitation non radiative du niveau $^4F_{3/2}$ par les vibrations moléculaires.

Pour obtenir une solution fluorescente, il est alors nécessaire de revenir à un état aprotique; c'est ici qu'interviennent $SnCl_4$ ou $TiCl_4$, $ZrCl_4$, etc. Nous interprétons la réaction comme

(4) $$2\{[Nd(PO_4)_3]H_6\} + 3\,SnCl_4 \rightarrow \{[Nd(PO_4)_3]_2Sn_3\} + 12\,HCl\nearrow$$

La réaction complète avec introduction de $SnCl_4$ et de H_2O s'écrirait donc

(5) $$6\,POCl_3 + 15\,H_2O + Nd_2O_3 + 3\,SnCl_4 \rightarrow \{[Nd(PO_4)_3]_2Sn_3\} + 30\,HCl\nearrow$$

Il apparaît ainsi que $SnCl_4$ jouerait un rôle tout à fait auxiliaire dans la constitution d'une solution, en l'occurrence l'élimination des ions hydrogène.

Dans le cas d'ions de terres rares dont la fluorescence correspond à un saut quantique beaucoup plus important, l'élimination de l'hydrogène n'est plus aussi impérative. De fait, nous avons préparé des solutions d'europium et de praséodyme qui fluorescent dans le visible, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter $SnCl_4$.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) N. Blumenthal, C. B. Ellis et D. Grafstein, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 5726.
(2) Research Report AD 682.993, 1969.
(3) P. Caro et J. Derouet, *Appareillages et techniques de caractérisation de composés minéraux*, Masson, Paris, 1971, p. 97.
(4) P. Caro et J. Derouet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1370.
(5) Wyckoff, *Crystal Structure*, Intersciences Publishers, 3, 1965, p. 33, 34 et 35.
(6) Joames, *Acta Crystallographica* (à paraître).
(7) F. Fromage et J. Faucherre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 572.

Laboratoire d'Électronique quantique,
Faculté des Sciences de Rennes,
Campus de Rennes,
35-*Beaulieu, Ille-et-Vilaine*
et *Laboratoire des Terres rares*
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,* 92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Susceptibilité magnétique des alliages cérium-thorium.* Note (*) de M[lle] **Monique Francillon** et M. **Ouri Gorochov**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des propriétés magnétiques des alliages cérium-thorium permet de mettre en évidence des transitions magnétiques particulières. L'alliage à 25 % at. de thorium présente un maximum de la susceptibilité à 170 K environ.

On connaît depuis longtemps le comportement anormal du cérium, comportement attribué à la présence de niveaux liés virtuels 4 *f* proches du niveau de Fermi. Le diagramme pression-température du cérium comporte quatre phases α, β, γ et α', la dernière étant stable à haute pression (1). La valence de ces phases est respectivement $3{,}06 \pm 0{,}06$ (γ), $3{,}67 \pm 0{,}09$ (α) et environ 4 (α') (2). B. Coqblin et A. Blandin ont proposé un modèle théorique qui permet de rendre compte des transitions magnétiques avec changement de valence du cérium (3). Le thorium, homologue du cérium dans la série des actinides, est tétravalent; il présente un paramagnétisme de Pauli.

L'étude du système cérium-thorium n'a été effectuée jusqu'à présent que pour un nombre limité de compositions. Les mesures dilatométriques de K. A. Gschneidner et coll. (4) ont montré qu'il existe dans ce système un point critique à environ 30 % de thorium, et que si, pour les compositions moins riches en thorium, les transitions du cérium ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$) subsistent, par contre au-delà de cette composition la nature des transitions semble changer. I. R. Harris et G. V. Raynor ont déterminé les paramètres cristallographiques des alliages cérium-thorium à trois températures : 298, 171 et 93 K [(5), (6)].

Il apparaît que la solution solide continue entre le cérium et le thorium comporte deux domaines : un domaine au voisinage du thorium (jusqu'à 50 % de thorium environ) où la valence du cérium (définie par la relation de Pauling à partir du rayon atomique effectif du cérium dans la solution solide) évolue peu et un domaine plus proche du cérium où la transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ (valence $3^+ \rightleftharpoons$ valence 4^+) a lieu à une température comprise entre 171 et 93 K. Un domaine intermédiaire (20-50 at. % Th) semble exister à ces températures. L'étude magnétique à très basse température effectuée par A. S. Edelstein (7) a montré une variation de la susceptibilité en fonction de la température en $T^{-1/2}$, l'auteur suggère dans le cas des trois alliages étudiés (74, 60 et 34 % de thorium) un état de spins compensés.

Nous avons étudié sept alliages préparés par cofusion sous vide (10^{-7} Torr) en nacelle de tantale à partir de cérium (99,9 % de pureté, « Leico ») et de thorium préalablement purifié sous vide (« Péchiney »).

Les alliages ont été contrôlés par analyse radiocristallographique, métallographique et mesure de dureté Vickers. La susceptibilité magnétique a été mesurée à l'aide d'une balance de translation de type Weiss-Forrer. Toutes

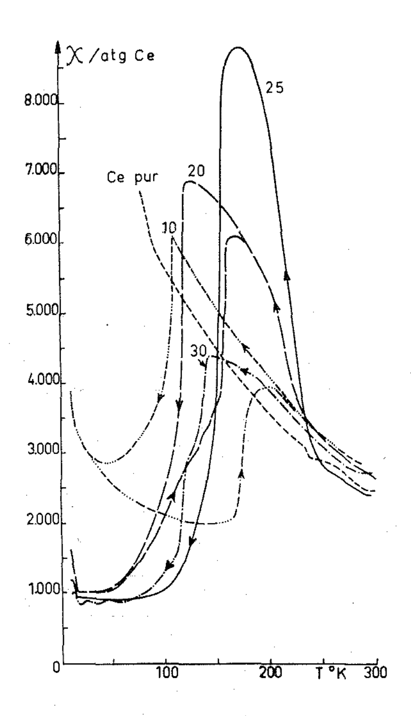


Fig. 1
Susceptibilité magnétique (10^{-6} u. é. m. C. G. S.) des alliages Ce-Th.

les susceptibilités ont été corrigées du diamagnétisme sous-jacent et rapportées à l'atome-gramme de cérium. Nous avons porté sur la figure 1 les résultats concernant les alliages de concentration inférieure à 30 % at. de thorium. Le cérium pur n'a pas encore subi la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ à 77 K en accord avec les résultats de J. M. Lock ([8]). On constate que l'hystérésis thermique, caractéristique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ du cérium, décroît lorsque la concentration en thorium augmente. Il s'annule pour l'alliage à 25 at. % Th, réapparaît pour 30 at. % Th. Il est définitivement négligeable pour les concentrations supérieures à 35 at. % Th.

La susceptibilité de l'alliage à 25 at. % Th présente un maximum à 170 K, juste avant la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Il est intéressant de noter que

la susceptibilité à cette température est plus de trois fois supérieure à la valeur à température ambiante, ainsi que celle du cérium pur.

Les mesures de variation de susceptibilités en fonction du champ (*fig.* 3) pour cet alliage, effectuées à trois températures différentes (296, 210 et 194 K) laissent supposer que des interactions ferromagnétiques faibles existent dans le domaine type γ, juste avant la transition, entre 20

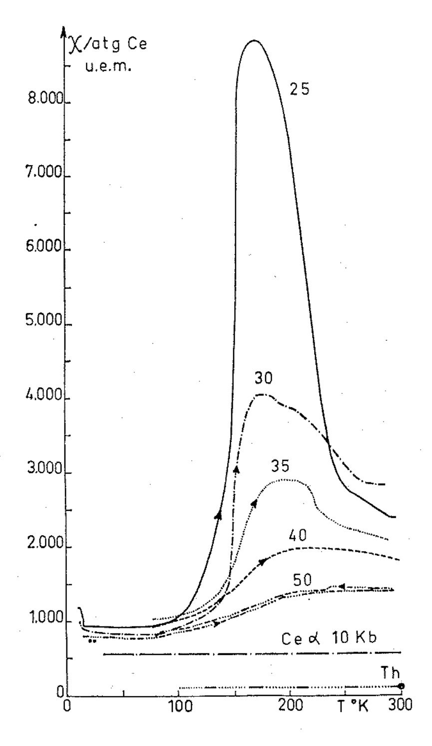


Fig. 2

Susceptibilité (10^{-6} u. é. m. C. G. S.) des alliages Ce-Th.

et 50 at. % Th. Elles seraient maximales pour 25 at. % Th. En effet, à 194 K, la susceptibilité augmente beaucoup lorsque le champ décroît, alors qu'à 296 K, sa variation est négligeable [10]. Sur la figure 2, nous avons représenté les alliages de concentration supérieure en thorium, ainsi que les valeurs du cérium α à 10 Kb [9] et du thorium.

Le maximum de susceptibilité observé pour l'alliage à 25 % at. Th décroît de façon continue lorsque la concentration en thorium augmente. A 50 % at. Th la susceptibilité décroît de façon continue avec la température et indique un changement peu marqué de la valence en accord avec

les variations du paramètre cristallin [5]. L'augmentation de la susceptibilité à basse température (vers 10 K) pourrait être due, soit à des impuretés, soit à un ordre magnétique.

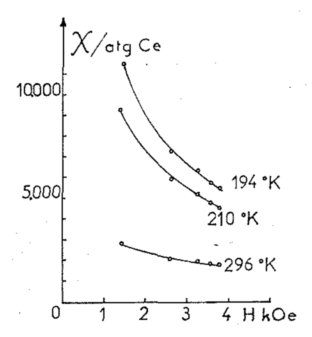


Fig. 3. — Susceptibilité de l'alliage Ce-25 % at. % Th (10^{-6} u. è. m. C. G. S.) en fonction du champ magnétique.

Les propriétés de ces alliages évoluent considérablement en fonction de la concentration et de la température. Une variation importante de la densité d'états au niveau de Fermi E_F, une augmentation possible de la population du niveau 4 *f*, E_0 dans la phase γ et peut-être une décroissance de la quantité $E_0 - E_F$ avec l'addition de thorium semblent liées aux phénomènes observés.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) E. King, J. A. Lee, I. R. Harris et T. F. Smith, *Phys. Rev.*, 1 (4), 1970, p. 1380-1381.
(2) K. A. Gschneidner et R. Smoluchowski, *J. Less Common Metals*, 5, 1963, p. 374.
(3) B. Coqblin et A. Blandin, *Advances in Physics*, 17, (67), 1968, p. 281-365.
(4) K. A. Gschneidner, Jr, R. O. Elliot et R. R. Mc Donald, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1191-1199.
(5) I. R. Harris et G. V. Raynor, *J. Less Common Metals*, 7, 1964, p. 11-16.
(6) D. S. Evans et G. V. Raynor, *J. Nucl. Mater.*, 5, 1962, p. 308.
(7) A. S. Edelstein, *Solid State Communications*, 8, 1970, p. 1849-1852.
(8) J. M. Lock, *Proc. Phys. Soc. London*, 1957, p. 566.
(9) M. R. Mac Pherson, D. Wohlleben, M. B. Maple et G. E. Everett (à paraître).
(10) La variation de susceptibilité en fonction du champ montre des interactions ferromagnétiques qui pourraient être dues à des impuretés ou éventuellement à une propriété intrinsèque de la phase à 25 % at. thorium. La faible pureté des éléments utilisés nous conduit à admettre plutôt la première hypothèse.

M. F. : *Laboratoire des Terres rares,*
C. N. R. S.,
1, *place Aristide Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine;*

O. G. : *Laboratoire de Chimie minérale,*
Équipe associée au C. N. R. S.
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du [1]-benzo sélénophéno-[2.3-b] [1]-benzothiophène.* Note (*) de M. Gilbert Kirsch et Paul Cagniant, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la synthèse et la cyclodéshydratation de quelques (benzo-[*b*] séléniényl-2 thio)-alcoylcétones. Un nouvel hétérocycle tétracyclique est obtenu : le [1]-benzosélénophéno-[2.3-*b*] [1]-benzothiophène.

Les composés [1]-benzothiéno-[2.3-*b*] [1]-benzothiophéniques sont connus depuis quelques années ([1]), de même que le [1]-benzosélénophéno-[2,3-*b*] [1]-benzosélénophène ([2a]) dont les dérivés d'acylation ont été décrits tout récemment ([2b]).

Par contre, le [1]-benzosélénophéno-[2.3-*b*] [1]-benzothiophène (XI) dont nous décrivons ici la synthèse n'a pas encore été étudié à notre connaissance, seul son dérivé méthylé en -9 a été signalé comme résultant de l'action de l'oxychlorure de sélénium sur le méthyl-5 phényl-3 [1]-benzothiophène ([2c]).

Le dérivé lithié du mercapto-2 benzo-[*b*] sélénophène (I) présente, vis-à-vis des cétones halogénées aliphatiques ou cyclaniques, un comportement comparable à celui récemment signalé vis-à-vis des esters halogénés ([3]).

(I) R = Li, R' = H (IV) R = SLi, R' = CH_3

(II) R = —CH(CH_3)—CO—CH_3, R' = H (V) R = CH(CH_3)—$COCH_3$, R' = CH_3

(III) R = [méthyl-2 oxo cyclohexyle], R' = H (VI) R = [méthyl-2 oxo cyclohexyle], R' = CH_3

(VII) R = H (VIII) R = CH_3

Ainsi, à partir de la bromo-3 butanone-2, et de la chloro-2 cyclohexanone nous avons obtenu respectivement la (benzo-[*b*] séléniényl-2 thio)-3 butanone-2 (II), et la (benzo-[*b*] séléniényl-2 thio)-2 cyclohexanone (III), avec des rendements de 50-60 %.

La même suite de réactions a été effectuée aux dépens du composé lithié (IV) [obtenu à partir du méthyl-5 benzo-(*b*) sélénophène selon ([4])] et des bromo-3 butanone-2 et chloro-2 cyclohexanone.

Les cétones (V) et (VI) sont ainsi obtenues avec 45 % de rendement.

La cyclodéshydratation des (benzo-[*b*] séléniényl-2 thio) alcoylcétones se fait au moyen de l'acide polyphosphorique (APP) (30 mn de chauffage à 100°) avec environ 90 % de rendement. On obtient ainsi respectivement :

— à partir des cétones (II) et (V) : le diméthyl-2.3 [1]-benzosélénophéno-[2.3-*b*] thiophène (VII) et son dérivé méthylé en -5 (VIII);

— à partir des cétones (III) et (VI) : le [1]-benzosélénophéno-[2.3-*b*] tétrahydro-1.2.3.4 [1-benzothiophène (IX) et son dérivé méthylé en -9 (X).

(IX) R = H (X) R = CH_3 (XI) R = H (XII) R = CH_3

La déshydrogénation au moyen du sélénium (320°, 30 mn) du composé (IX) a permis d'obtenir avec 80 % de rendement le [1]-benzosélénophéno-[2.3-*b*] [1]-benzothiophène [XI] dont les propriétés analytiques et spectrographiques sont en accord avec la structure proposée. Dans les mêmes conditions, la déshydrogénation du composé (X) a conduit avec seulement 20 % de rendement à un composé hétérocyclique aromatique répondant analytiquement à la structure attendue (XII) mais qui, par spectrographie de résonance magnétique nucléaire, semble être un mélange de deux composés isomères monométhylés. De même, nous avons isolé à partir de notre échantillon de composé (XII) deux complexes avec la trinitro-2.4.7 fluorénone. Ces dérivés sont actuellement à l'étude.

La synthèse des composés [1]-benzosélénophéno-[2.3-*b*] [1]-benzothiophéniques (XI) et (XII) a été effectuée en vue de l'étude de leur comportement vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts.

Description des composés obtenus :

(II) $C_{12}H_{12}OSSe$, $É_1$ 178°, d_4^{20} 1,416, n_D^{20} 1,6554, huile jaune visqueuse; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{16}O_4SSeN_4$, cristaux rouge sang (alcool), F 70°.

(III) $C_{14}H_{14}OSSe$, $É_{1,8}$ 225°, paillettes incolores (alcool), F 104°.

Méthyl-5 benzo-[*b*] sélénophène, C_9H_8Se, $É_{15}$ 125°, paillettes incolores (alcool), F 45°,5; picrate $C_{15}H_{11}O_7SeN_3$, paillettes peu stables, brun orangé

(alcool absolu), F 112°,5; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{22}H_{13}O_7SeN_3$, paillettes rouge foncé (alcool absolu), F 128°.

(V) $C_{13}H_{14}OSSe$, $É_1$ 185-190°, huile jaune visqueuse.

(VI) $C_{15}H_{16}OSSe$, $É_{0,8}$ 181-182°, huile brune visqueuse non obtenue pure.

(VII) $C_{12}H_{10}SSe$, $É_{0,9}$ 182-183°, aiguilles incolores (alcool), F 96°; picrate $C_{18}H_{13}O_7SSeN_3$, cristaux rouge brique (alcool absolu), F 133°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_7SSeN_3$, cristaux brun rouge (alcool absolu), F_{inst} 196°.

(VIII) $C_{13}H_{12}SSe$, $É_1$ 190°, aiguilles incolores (alcool), F 127°; picrate $C_{19}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes rouge brique (alcool absolu), F 155°,5; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{26}H_{17}O_7SSeN_3$, cristaux brun rouge (alcool absolu), F 171°.

(IX) $C_{14}H_{12}SSe$, $É_{1,2}$ 198°, paillettes incolores (alcool), F 61°,5; picrate $C_{20}H_{15}O_7SSeN_3$, aiguilles rouge grenat (alcool absolu), F 136°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{27}H_{17}O_7SSeN_3$ (alcool absolu), F 177°,5.

(X) $C_{15}H_{14}SSe$, $É_{1,3}$ 220°, cristaux incolores (alcool), F 129°; picrate $C_{21}H_{17}O_7SSeN_3$, paillettes brun touge (alcool absolu), F 199°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, $C_{28}H_{19}O_7SSeN_3$, paillettes brun foncé (alcool absolu), F 204°,5.

(XI) $C_{14}H_8SSe$, $É_1$ 201°, paillettes incolores (alcool), F 161°,5; picrate $C_{20}H_{11}O_7SSeN_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 142°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{27}H_{13}O_7SSeN_3$, paillettes brun foncé (alcool absolu), F_{inst} 213°.

(XII) $C_{15}H_{10}SSe$, $É_{0,8}$ 200°, aiguilles incolores (alcool), F 113°; picrate $C_{21}H_{13}O_7SSeN_3$ paillettes brun foncé (alcool absolu), F 187°; complexes avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{28}H_{15}SSeN_3O_7$, cristaux brunâtres (alcool absolu), F 187°, et cristaux brun noir (alcool absolu), F 210°.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) T. S. Marthy, L. J. Pandya et B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res.* (India), 20 B, 1961, p. 169.

(2) (*a*) S. Pataï, M. Shokolovski et A. Friedlander, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 181; (*b*) M. E. Elmech, S. Pataï et Z. Bappoport, *J. Chem. Soc.*, 1971, p. 2637; (*c*) S. Pataï, K. A. Muszkat et M. Sokolovsky, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 734.

(3) P. Cagniant, G. Kirsch et M. Renson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1363.

(4) G. Kirsch, travail inédit à paraître au *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972.

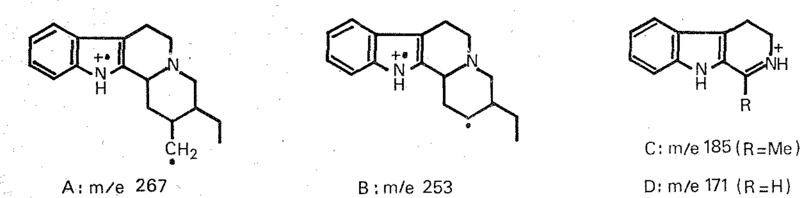
Laboratoire de Chimie organique,
Université de Metz,
Ile du Saulcy,
57-*Metz, Moselle.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes des plantes de Nouvelle-Calédonie. Structure des ochrolifuanines A et B, alcaloïdes extraits des feuilles de l'*Ochrosia lifuana *Guill.* (*Apocynacées*). Note (*) de Mlle **Nicole Peube-Locou**, MM. **Michel Koch**, **Michel Plat** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les feuilles de l'*Ochrosia lifuana* Guill. contiennent entre autres deux alcaloïdes stéréoisomères : les ochrolifuanines A et B, de squelette identique à celui de l'usambarine ([3]) et pouvant être considérés comme résultant de la condensation du dihydro-18.19 corynanthéal et de la tryptamine.

Les ochrolifuanines A et B sont deux alcaloïdes isolés des feuilles de l'*Ochrosia lifuana* Guill. ([1]). De formule brute $C_{29}H_{34}N_4$ déduite de son spectre de masse, l'ochrolifuanine A est un produit amorphe, $(\alpha)_{578}^{20} + 15^o$ (éthanol, $c = 1$). Son spectre ultraviolet : λ_{max} (nm) (log ε) : 228 (4,73), 284 (4,20), 291 (4,13) traduit une intense absorption qui peut s'expliquer par la superposition de deux chromophores indoliques. Son spectre de RMN présente : un triplet mal résolu (3 protons), centré sur $0{,}73.10^{-6}$ et correspondant au groupement méthyle d'une chaîne éthyle; un ensemble de signaux complexes entre 6,95 et $7{,}50.10^{-6}$ traduisant la présence de 8 protons aromatiques : deux singulets (1 proton chacun) à 7,90 et $8{,}53.10^{-6}$ disparaissant du spectre après deutériation (D_2O) (deux NH indoliques); un singulet (1 proton) à $1{,}50.10^{-6}$ disparaissant également du spectre après deutériation (D_2O) (1 NH non indolique); un quadruplet à $4{,}15.10^{-6}$ compatible avec un atome d'hydrogène en 3 d'un squelette de type corynane.

Le spectre de masse présente une fragmentation tout à fait identique à celle de l'usambarine I, alcaloïde isolé par deux d'entre nous (M. K. et M. P.) de *Strychnos usambarensis* Gilg. (Loganiacées) [([2]), ([3])], avec des ions caractéristiques à *m/e* (% pic principal) à 267 (10) [A], 253 (28) [B], 185 (37) [C] et 171 (100) [D].



A : m/e 267 B : m/e 253 C : m/e 185 (R = Me) D : m/e 171 (R = H)

L'ensemble de ces arguments permet d'attribuer à l'ochrolifuanine A la structure II, dans laquelle la configuration de l'atome de carbone 3 peut être précisée en raison de la présence sur le spectre infrarouge de bandes de Bohlmann ([4]) à 2 760, 2 815 et 2 865 cm^{-1}, traduisant l'exis-

tence d'un noyau *trans*-quinolizidine. Sur des bases biogénétiques, la configuration de l'atome de carbone 15 peut être considérée comme α H. En revanche, celle des carbones 17 et 20 demeure indéterminée.

Usambarine I

II Ochrolifuanines A et B

(Stéréoisomères)

L'ochrolifuanine B est également un produit amorphe, de formule brute $C_{29}H_{34}N_4$ déduite de son spectre de masse. Ses spectres ultraviolet, infrarouge et de masse sont pratiquement identiques à ceux de l'ochrolifuanine A dont elle se distingue essentiellement, outre son R_f différent en chromatographie sur couche mince, par le pouvoir rotatoire : $(\alpha)^{20}_{578}$ $+ 0{,}1^{\circ}$ (éthanol, $c = 1$). L'ochrolifuanine B est donc un stéréoisomère de l'ochrolifuanine A. Sur le spectre de RMN de l'ochrolifuanine B le signal dû à la chaîne éthyle résonne à champ plus faible (de $0{,}20.10^{-6}$) que sur le spectre de l'ochrolifuanine A, ce qui laisse suspecter que l'isomérie porte sur C_{20}.

Les ochrolifuanines A et B présentent donc le même squelette que l'usambarine, premier représentant de ce nouveau type d'alcaloïdes indoliques. Il est remarquable, sur le plan chimiotaxinomique, que des alcaloïdes à squelette identique puissent se trouver chez des plantes appartenant à des genres botaniques aussi éloignés que les genres *Strychnos* et *Ochrosia*.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) N. Peube-Locou, M. Koch, M. Plat et P. Potier, *Ann. Pharm. Fr.* (à paraître).
(2) M. Koch, E. Fellion et M. Plat, *Ann. Pharm. Fr.* (à paraître).
(3) M. Koch et M. Plat, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 753.
(4) F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2157.

Laboratoire de Pharmacie galénique,
U. E. R. de Chimie thérapeutique,
Université de Paris XI,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e
et *Institut de Chimie*
des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir des acétyl-3 hydroxy-4 quinoléines.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson**, **Pierre de Lajudie** et **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acétyl-3 hydroxy-4 méthylènedioxy-5.6 quinoléine est facilement alkylée pour conduire aux acétyl-3 alky-1 méthylènedioxy-6.7 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléines dont les oximes donnent, par transposition de Beckmann, les amino-3 quinolones-4. La réaction de Willgerodt Kindler permet l'accès aux acides acétiques correspondants, dont le terme éthylé en 1, doué de propriétés bactéricides, est cependant moins actif que son homologue inférieur, l'acide oxolinique.

Certains dérivés alkylés en 1 de l'acide méthylènedioxy-6.7 oxo-4 dihydro-1.4 quinolyl-3 carboxylique (I) sont des agents bactéricides spécialement actifs sur les bactéries Gram-négatives, le plus puissant étant l'acide oxolinique (I *a*, R = C_2H_5) [1].

O, COOH, H_2C, O, O, N, R (I) — H_5C_2OCO, $COCH_3$, C, CH, X, N, H (II) — Δ → — OH, $COCH_3$, X, N (III)

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, de préparer des composés analogues à (I *a*), mais différents par la nature et la polarité des substituants en 3, en vue d'examiner l'influence de ces groupements sur les propriétés antibactériennes de ces dérivés de la quinolone-4.

Pour ces synthèses, il nous a paru intéressant de partir des acétyl-3 hydroxyquinoléines (III), dont la préparation, par cyclisation thermique des anilinométhylèneacétylacétates d'éthyle (II) est aisée et donne de bons rendements [2].

La condensation de la méthylènedioxy-3.4 aniline et de l'éthoxyméthylène acétylacétate d'éthyle à température ordinaire, fournit le méthylènedioxy-3.4 anilinométhylèneacétylacétate d'éthyle (IV), F 104° (recristallisé en éthanol, Rdt 91 %) [3], spectre infrarouge (KBr) : ν (C=O) : 1700 et 1642 cm^{-1}; ν (N=CH) : 1630 cm^{-1}. La cyclisation de (IV) à 300°, dans l'oxyde de phényle, donne l'acétyl-3 hydroxy-4 méthylènedioxy-6.7 quinoléine (V), peu soluble dans l'eau et les solvants organiques, recristallisable dans le DMF; F > 300°. Ce composé peut exister sous la forme tautomère oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine (V *a*) : le spectre infrarouge (KBr) montre deux bandes ν (CO) à 1670 et 1650 cm^{-1}, en faveur de l'existence de (V *a*) [4].

Le dérivé potassé de (V) (obtenu par addition d'une mole de tertiobutylate de potassium à une mole de cétone), en solution dans le DMF, traité à 50-60° par le tosylate d'éthyle, conduit à l'acétyl-3 éthyl-1 oxo-4 méthylènedioxy-6.7 dihydro-1.4 quinoléine (VI, R = C_2H_5), F 224°, qui, recristallisée dans le méthanol aqueux, retient 1/2 molécule d'eau (Analyse pour $C_{14}H_{13}NO_4$, 1/2 H_2O : calculé %, C 62,75; H 5,25; N 5,22; trouvé %, C 62,50; H 5,22; N 5,20); spectre infrarouge (KBr) : ν (CO) 1660 et 1630 cm^{-1}; on a obtenu de même, par action du tosylate de butyle sur le dérivé potassé de (V) le dérivé butylé (VI *a*, R = C_4H_9), F 179°. L'alkylation du sel sodique de (V), en milieu hydroalcoolique, par le sulfate de méthyle, fournit le dérivé N-méthylé (VI *b*, R = CH_3); F 262-264° (recristallisé dans le DMF).

La cétone (VI, R = C_2H_5) donne une oxime (VII, R = C_2H_5); F 232° (décomposition) qui, par chauffage à reflux dans l'acide formique, donne, par transposition de Beckmann, l'acétylamino-3 éthyl-1 méthylènedioxy-6.7 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine (VIII *a*, R = C_2H_5, R' = $NHCOCH_3$), F > 300°, spectre infrarouge (KBr), ν (NH) 3 275 cm^{-1}; ν (CO) 1670 et 1638 cm^{-1}.

L'hydrolyse acide du dérivé acétylamino conduit, avec un bon rendement, à l'amino-3 éthyl-1 méthylènedioxy-5.6 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine (VIII *b*, R = C_2H_5, R' = NH_2, F 238°; spectre infrarouge : NH_2 (KBr), 3 420-3 400 et 3 320-3 260 cm^{-1}; ν (CO), 1635 cm^{-1}.

De même, la cétone (VI, R = — CH_3) fournit une oxime (décomposition vers 280°) qui, par transposition de Beckmann, donne l'acétylamino-3, méthyl-1 méthylènedioxy-6.7 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine (VIII, R = CH_3, R' = $NHCOCH_3$), F > 300°; amino-3 méthyl-1 méthylènedioxy-5.6 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine (VIII *c*, R = CH_3, R' = NH_2), F 224°.

Cette voie d'accès aux amino-3 quinolones-4 peut, dans certains cas, être plus avantageuse que le procédé habituel utilisant la réduction des hydroxy-4 nitro-3 quinoléines ([6]), obtenues par cyclisation des acides β-nitroéthylidène amino-2 benzoïques, eux-mêmes préparés par condensation des acides *o*-aminobenzoïques et de l'acide méthazonique ([7]).

L'amino-3 éthyl-1 méthylènedioxy-6.7 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine (VIII *b*) réagit normalement avec l'isothiocyanate de *p*-éthoxyphényle pour donner la N_1-(éthyl-1' méthylènedioxy-6'.7' oxo-4' dihydro-1'.4' quinolyl-3'), N_2-*p*-éthoxyphényl thiourée, F 258° (décomposition) :

VIII *d*, R = C_2H_5, R' = —NH—CS—NH—$C_6H_4OC_2H_5$ (*p*);

de même, la condensation de (VIII *b*) avec le dicyandiamide fournit le biguanide correspondant, F 248-250° (décomposition) :

VIII *e*, R = C_2H_5, R' = —NH—C (= NH)—NH—C (NH)—NH_2.

La cétone (VI, R = C_2H_5) (1 mole), en suspension dans le DMF ([8]), chauffée à 120° durant 4 h, en présence de soufre (1,5 mole) et de morpholine (1,5 mole) (réaction de Willgerodt-Kindler) conduit au thiomorpholide (IX, R = C_2H_5) (Rdt 83,3 %), F 189°, dont l'hydrolyse alcaline fournit l'acide éthyl-1 méthylènedioxy-6.7 oxo-4 dihydro-1.4 quinolyl-3 acétique (X, R = — C_2H_5), F 228°, homologue supérieur de l'acide oxolinique (II).

L'acide (X) conserve des propriétés bactéricides. Ses concentrations minimales inhibitrice sont de : 50 μg/cm³ pour *B. subtilis*, *E. coli*, *Salm. typhi*, *Sh. Sonnei* et *Proteus mirabilis*, 25 μg/cm³ pour *K. pneumoniæ*, 12,5 μg pour *Proteus vulgaris* et 0,2 μg/cm³ pour *Proteus morganii*. Il est inactif sur *B. bronchiseptica*, B. pyocyanique, le streptocoque D et le staphylocoque. L'éloignement du carboxyle du noyau de (II) diminue donc l'activité.

Les mêmes réactions, appliquées à la cétone (VI, R = CH_3) conduisent au thiomorpholide (IX, R = CH_3), F 265-267° et à l'acide (X, R = CH_3), F 268°, moins actif que (X, R = — C_2H_5).

La cétone (VI, R = C_2H_5), anhydre (séchage sous vide à 150°), en suspension dans le tert. butanol à reflux (2 h), traitée par une mole de tertiobutylate de potassium et une mole d'oxalate d'éthyle fournit le dérivé éthoxalylé (VIII, R = C_2H_5, R' = —CO—CH_2—$COCOOC_2H_5$), F 229-230°, actif sur le staphylocoque (25-50 μg/cm³), *B. subtilis* (6,2 μg), *K. pneumoniæ* (1,6 μg), *E. coli* (6,2 μg), *S. typhi* (6,2 μg). *P. morganii*, *P. vulgaris* (0,8-1,6 μg) et *P. mirabilis* (6,2-12,5 μg).

Les autres composés n'ont pas montré d'action antibactérienne ou antifongique appréciable.

Les réactions décrites dans ce travail pour les composés méthylènedioxy-6.7 quinoléiques ont été également appliquées à d'autres dérivés, tels que alkoxy-6 et chloro-6.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) D. Kaminsky et R. I. Meltzer, *J. Med. Chem.*, 11, 1968, p. 160.

(2) H. R. Snyder et R. E. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1253.

(3) Les composés décrits ont donné des microanalyses satisfaisantes.

(4) Les points de fusion inférieurs à 260° sont déterminés au bloc Kofler.

(5) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4874.

(6) I. Tkanobu, *Eisei Shikenzo Hokoku*, 1968, n° 86-14 (*Chemical Abstracts*, 71, 113-122 *a*, 1969); O. Süs et M. Glos, Brevet américain n° 2.859.112; W. J. Adams et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1521-1527.

(7) G. Bryant Bachmann et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 365.

(8) A. Carayon-Gentil, M. Minot et P. Chabrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1420.

Service de Recherche,
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule,*
92-*Neuilly-sur-Seine,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Imines et énamines dérivées des amino-3 pyridines substituées sur l'hétérocycle et leurs modes de réduction.* Note (*) de Mme **Armelle Sauleau**, MM. **Hervé Bouget** et **Jean Huet**, transmise par M. Henri Normant.

Ce travail a permis la mise en évidence d'imines et d'énamines résultant de l'action de l'isobutanal sur des amino-3 pyridines substituées. La proportion de chaque forme dans le mélange dépend de la nature et de la position des différents substituants.
Des aminopyridines et des aminopipéridines ont été obtenues par réduction.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que les aldéhydes aliphatiques condensés à l'amino-3 pyridine conduisent à des imines instables du type

N=CH—R

se transformant en gem-diamine : $R—CH(C_5H_5N_2)_2$.

1. Préparation des imines et des énamines. — Nous décrivons ici l'action de l'isobutanal sur des amino-3 pyridines diversement substituées au noyau. La condensation est effectuée :

— soit dans l'éthanol absolu, à froid (méthode *a*);

— soit dans le benzène avec distillation azéotropique de l'eau formée (méthode *b*).

Ces réactions ont conduit à des imines A, à des énamines B ou à un mélange de ces deux termes en équilibre :

Z— —N=CH—CH(CH3)(CH3) A

Z— —NH—CH=C(CH3)(CH3) B

Des formes imines seules avaient été obtenues par différents auteurs lors de l'action du formol sur l'amino lutidine et l'amino collidine (2) ou du benzaldéhyde sur la chloro-2 amino-3 pyridine (3).

Le pourcentage des deux termes A et B varie suivant la nature et la position des substituants Z fixés au noyau pyridinique. Ces proportions ont pu être déterminées par RMN (solvant $CDCl_3$), les méthyles du reste isopropyle de la forme imine sont facilement distinguables de ceux d'une forme énamine. L'existence de ces deux formes est confirmée par infrarouge grâce à l'examen des bandes de vibration $\nu\ {>}C{=}C{<}$, $\nu\ {>}C{=}N$ et ν-NH.

Le tableau ci-dessous indique les pourcentages respectifs des deux termes imine et énamine calculés par intégration des signaux des groupements méthyle. Ces proportions ont été déterminées après distillation du mélange brut.

$$R_2, R_4, R_5, R_6\text{-pyridyl}-N{=}CH-CH(CH_3)_2 \rightleftharpoons R_2, R_4, R_5, R_6\text{-pyridyl}-NH-CH{=}C(CH_3)_2$$

TABLEAU I

R_2	R_4	R_5	R_6	Préparation des amino-3 pyridines substituées	Mode opératoire	Composition du mélange (%) (*)	Composition du mélange (%) (**)	Rdt de la réaction (%)
H	H	Br	H	(4)-(5)	*a*	≃100	–	67
H	H	H	OCH_3	–	*a*	94	6	72
H	H	OC_2H_5	H	(6)-(7)-(8)	*a*	92	8	83
CH_3	H	H	CH_3	(9)	*a*	≃100	–	85
OC_2H_5	H	H	H	(10)	*b*	14	86	60
H	OCH_3	H	H	(11)-(12)-(13)-(14)	*b*	40	60	65
Cl	H	H	H	(15)	*b*	17	83	67
NO_2	H	H	H	(16)-(17)-(18)	*b*	–	≃100	88

(*) Imine.
(**) Énamine.

Il apparaît ainsi que nous avons pu obtenir, dans certains cas, des formes : imine ou énamine pratiquement pures à la précision près des méthodes de détermination : chromatographie en phase gazeuse, infrarouge, RMN.

1° *Imines :*

TABLEAU II

R_2	R_4	R_5	R_6	$\acute{E}_p$ (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$	Rdt %
H	H	Br	H	$92{,}93/_1$	$1{,}5677/_{18}$	(*)	67
CH_3	H	H	CH_3	$54{,}55/_{0,2}$	$1{,}5172/_{22}$	$0{,}9381/_{22}$	85
CH_3	CH_3	H	CH_3	$74/_{0,3}$	$1{,}5123/_{23}$	$0{,}9378/_{23}$	80

(*) Imine hydrolysable.

2° *Énamines*

$R_2 = NO_2$, $R_4 = H$, $R_5 = H$, $R_6 = H$, F 95°C, Rdt 88 %.

Les résultats du tableau montrent que :

1° La forme imine est prépondérante dans le cas des amino pyridines monosubstituées en 5 ou en 6 quelle que soit la nature du substituant.

2° Par contre, la nature des substituants en 2 ou 4 influe considérablement sur les proportions relatives des formes A et B. Le pourcentage de la forme énamine augmente avec le caractère électro-attracteur du substituant en 2, et dans le cas où la forme énamine est prépondérante on diminue encore le taux de la forme imine en allongeant le temps de chauffage. C'est ce que nous avons vérifié en chromatographie en phase gazeuse.

Ce déplacement de l'équilibre serait dû à une stabilisation de la forme énamine par liaisons hydrogène intramoléculaires.

2. Réduction des composés obtenus. — Dans les cas où la forme imine est prépondérante, nous avons utilisé l'hydrure de lithium et d'aluminium. La platine d'Adams en milieu acétique s'est révélée nécessaire à l'hydrogénation des énamines.

1° *Réduction des imines :*

Z–(pyridine)–N=CH–CH(CH₃)₂ —LiAlH₄ / Ether→ Z–(pyridine)–NH–CH₂–CH(CH₃)₂

Les amines pyridiniques présentent les constantes suivantes :

Tableau III

R_2	R_4	R_5	R_6	$É_p$ (°C/mm Hg)	n_D^t	$d_{4/t}$	Rdt %
H	H	H	OCH_3	$98/_{0,8}$	$1,5348/_{19}$	$0,9381/_{19}$	66
CH_3	H	H	CH_3	(*)	–	–	–
CH_3	CH_3	H	CH_3	$77/_{0,2}$	$1,5119/_{23}$	$0,9406/_{23}$	80

(*) F 107°.

Dans le cas où R_5 = Br, l'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium fournit avec un rendement de 80 %, un mélange dans les proportions de 2/3, 1/3 de :

(pyridine)–NH–CH₂–CH(CH₃)₂ (pipéridine)–NH–CH₂–CH(CH₃)₂

$É_{0,15}$ 81°C ; n_D^t $1,5466/_{23}$; d_4^t $0,9928/_{23}$

$É_{0,15}$ 43°C ; n_D^t $1,4697/_{19}$; d_4^t $0,8949/_{19}$

2° *Hydrogénation des énamines.* — En milieu acétique, en présence de platine d'Adams, 14 h à température ordinaire, les énamines ont été transformées en amines pyridiniques (C) par l'hydrogène sous 100 kg de pression.

Z–(pyridine)–NH–CH=C(CH₃)₂ ⟶ Z–(pyridine)–NH–CH₂–CH(CH₃)₂ (C)

TABLEAU IV

R_2	R_4	$\acute{E}_p$ (°C/mm Hg)	n_t^D	$d_{4/t}$	Rdt %
OC_2H_5	H	$67/_{0,1}$	$1,5195/_{20}$	$0,9966/_{20}$	75
H	OCH_3	$98/_{0,15}$	$1,5418/_{23}$	$1,0437/_{23}$	81

Le même procédé, mais à 50°C pendant 48 h nous a permis d'obtenir des amines pipéridiniques D déjà obtenues par une autre voie [19].

Z—(pyridine)—NH—CH=C(CH_3)$_2$ ⟶ (pipéridine, NH)—NH—CH_2—CH(CH_3)$_2$

D

Il est à noter que lorsque $R_2 = Cl$, la transformation de l'énanine en amine pipéridinique D à lieu à froid, en 14 h.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) R. Tiollais, H. Bouget, J. Huet et A. Sauleau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1319.
(2) T. Batkowski et E. Plazek, *Roczn. Chem.*, 37, 1963, p. 273.
(3) O. V. Schickh, A. Binz et A. Schulz, *Chem. Ber.*, 69, 1936, p. 2593.
(4) G. B. Bachmann et D. D. Micucci, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2381.
(5) W. Czuba, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82, 1963, p. 994.
(6) T. Batkowski, D. Tomasik et P. Tomasik, *Rocn. Chem.*, 41, 1967, p. 2101.
(7) H. J. Den Hertog, A. W. M. Falter, A. Van der Linde, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 67, 1948, p. 377.
(8) M. J. Pieterse, H. J. Den Hertog, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 80, 1961, p. 1376.
(9) E. Plazek, *Chem. Ber.*, 72, 1939, p. 577.
(10) W. Czuba, *Roczn. Chem.*, 34, 1960, p. 1639.
(11) Th. Wieland, C. Fest et G. Pfleiderer, *Ann. Chem.*, 642, 1961, p. 163.
(12) O. Bremer, *Ann. Chem.*, 529, 1937, p. 288.
(13) G. Kobrich et S. Hunig, *Ann. Chem.*, 617, 1958, p. 181.
(14) Th. Wieland, C. Fest et G. Pfleiderer, *Ann. Chem.*, 642, 1961, p. 163.
(15) O. V. Schickh, A. Binz et A. Schulz, *Chem. Ber.*, 69, 1936, p. 2593.
(16) H. J. Den Hertog, L. Van Derdoes et C. A. Landheer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 864.
(17) H. J. Den Hertog, C. Jouwersma, A. A. Van der Wal et E. C. C. Willer-brands-Schogt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 68, 1949, p. 275.
(18) H. J. Den Hertog et C. Jouwersma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 125.
(19) J. Huet, H. Bouget et A. Sauleau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1629.

Laboratoire
de Chimie pharmaceutique,
Faculté Mixte de Médecine
et de Pharmacie,
avenue du Professeur-Léon-Bernard,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essai de mise en évidence d'une acidité des dérivés du dioxole-1.3.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Sadet**, Mme **Geneviève Guillot** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Henri Normant.

En vue de vérifier un mécanisme susceptible d'expliquer pourquoi les α-cétols accélèrent la condensation du formaldéhyde en oses, on a tenté en vain de mettre en évidence, par une réaction d'échange dans de l'oxyde de deutérium fortement alcalinisé, la mobilité des hydrogènes du groupement méthylènedioxyle. Le seul résultat positif a été obtenu avec un dérivé phénylé en position 2.

Nos recherches sur l'effet catalytique exercé par des α-cétols lors de la formation d'oses à partir du formaldéhyde à des pH voisins de 12 ([1]), nous ont conduits à prendre en considération un mécanisme récemment proposé par Runge et Mayer ([2]). D'après ces auteurs, les α-cétols, que l'on sait pouvoir donner des anions mésomères ènediolate en milieu alcalin, se condenseraient avec une molécule de formaldéhyde, en fournissant un dioxole-1.3, à caractère acide, **1**, dont le carbanion **1'** fixerait une seconde molécule de formaldéhyde. L'hydrolyse du produit d'hydroxyméthylation **2** donnerait une molécule d'aldéhyde glycolique en régénérant l'α-cétol.

$$\begin{array}{c}R—C—O^- \\ \| \\ R'—C—OH\end{array} \xrightarrow{+H—CH=O} \begin{array}{c}R—C—O \\ \| \\ R'—C—O\end{array}\!\!>CH_2 + HO^- \quad (\mathbf{1})$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c}R—C—O \\ \| \\ R'—C—O\end{array}\!\!>\bar{C}H + H_2O \quad (\mathbf{1'}) \quad \xrightarrow[H^+]{H—CH=O} \begin{array}{c}R—C—O \\ \| \\ R'—C—O\end{array}\!\!>CH—CH_2—OH \quad (\mathbf{2})$$

Runge et Mayer n'ayant pas cherché à confirmer la validité de leurs hypothèses, nous nous sommes proposé de mettre en évidence, tout d'abord, l'acidité des hydrogènes fixés en position 2 sur les dioxoles-1.3, en utilisant pour cela une méthode encore plus sensible que l'hydroxyméthylation : la substitution d'atomes de deutérium aux atomes d'hydrogène ionisables, en milieu alcalin.

A notre connaissance, une telle étude avait été effectuée non pas sur des dioxoles, mais seulement sur des dérivés *saturés* analogues : les travaux de Corey ([3]) ont mis en évidence l'acidité des hydrogènes en position 2 des dithiannes-1.3; mais Oae, Tagaki et Ohno ([4]), comparant en particulier les dithiannes aux dioxannes et les orthothioformiates aux orthoformiates, ont montré qu'on ne pouvait étendre aux composés oxygénés ce qui est valable dans le cas des composés soufrés. En effet, il peut y avoir stabilisation du carbanion par conjugaison avec les orbitales $3d$ vacantes des atomes de soufre, alors que cela n'est pas possible dans le cas de l'oxygène. Le caractère acidifiant de l'oxygène est donc dû uniquement à son effet

inductif électro-attracteur et Oae a montré que cet effet est beaucoup plus faible que l'effet acidifiant du soufre par conjugaison.

Nous avons pensé cependant que l'existence d'une double liaison dans la position 4.5 du dioxole-1.3 était peut-être susceptible d'augmenter sensiblement l'acidité du groupement méthylénique, car les deux oxygènes, directement liés aux carbones éthyléniques et situés dans le plan de la double liaison, peuvent se conjuguer en cédant des électrons : cette délocalisation électronique ne peut que renforcer l'effet acidifiant des oxygènes en augmentant leur pouvoir électro-attracteur.

Notre étude a porté sur 4 composés : le méthylènedioxy-3.4 benzaldéhyde, le phényl-2 *p*-tolyl-4 dioxole-1.3, le méthyl-4- et le diméthyl-2.4-dioxole-1.3.

1° De l'« héliotropine » pure (F 37°) a été mise en solution dans un mélange d'eau lourde et de 20 % de tétrahydrofuranne renfermant 1 mole/l de deutérioxyde de lithium. Nous avons fait varier la température et le temps de réaction (de 40 à 95 h), mais nous n'avons pas utilisé des conditions plus drastiques parce que l'héliotropine se dégrade déjà à 65° et parce qu'il s'agissait de voir si l'on pouvait déceler une acidité dans des conditions comparables à celles de la réaction de Butlerow et Fischer.

L'intégration des spectres de résonance magnétique nucléaire, enregistrés avant et après ces essais d'échange, n'a montré aucune variation d'intensité du singulet attribué aux protons méthyléniques : avec le tétraméthylsilane comme référence interne, $\delta_{CH_2} = 6.10^{-6}$ (singulet) ; $\delta_{CH\ arom.} = 6,75$ à $7,4.10^{-6}$; $\delta_{CHO} = 8,8.10^{-6}$ (singulet).

2° Nous avons préparé le *phényl-2 p-tolyl-4 dioxole-1.3* par la méthode de Ried et Omran ([5]).

$$H_3C{-}C_6H_4{-}CO{-}CH{=}N^+{=}N^- \leftrightarrow H_3C{-}C_6H_4{-}\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}N^+{\equiv}N + C_6H_5{-}CH{=}O$$

$$\rightarrow H_3C{-}C_6H_4{-}C{=}CH + N_2 \quad \text{(cycle : C–O–CH(C}_6\text{H}_5\text{)–O–CH)}$$

En chauffant longuement dans du xylène un mélange de benzaldéhyde et de *p*-méthylbenzoyldiazométhane, on obtient le dioxole substitué accompagné de nombreux sous-produits que l'on peut éliminer par chromatographie sur colonne de silice et par recristallisation dans l'éther de pétrole (F 84°). Le spectre infrarouge (en solution dans le tétrachlorure de carbone) présente un massif situé entre 1600 et 1450 cm^{-1} ; les fréquences des maximums des bandes principales sont à 1600 et 1485 cm^{-1}. Spectre de RMN : $\delta = 2,4.10^{-6}$ (singulet dû au méthyle du groupement paratolyle) ; $\delta = 6,7.10^{-6}$ (singulet dû au CH en position 2) ; $\delta > 7.10^{-6}$ (massif dû aux 9 protons aromatiques et à un proton en 5 à $\delta = 7,5.10^{-6}$).

Pour la deutériation, 0,133 mole de ce composé a été dissoute dans une solution deutériométhanolique de méthoxyde de lithium à environ 0,7 mole/l. Après environ 2 h en milieu alcalin, on extrait le dioxole et on en détermine le spectre de RMN : la surface du pic correspondant à l'hydrogène en 2 a diminué d'environ 60 % par rapport au spectre du produit non deutérié. Cela indique une acidité certaine de ce composé.

3° *Diméthyl*-2.4 *dioxole*-1.3. — Ce composé nous a été fourni par J. Gelas qui a mis au point une méthode pour sa préparation ([6a]). La tentative de deutériation a été faite dans des conditions voisines de celles que nous avions utilisées pour le phényl-2 *p*-tolyl-4 dioxole-1.3. L'intégration des spectres de RMN avant et après cette opération a indiqué que le composé ne s'était pas deutérié. Pour voir si cette absence d'acidité n'était pas liée à l'effet électro-donneur du méthyle fixé sur le carbone 2, nous avons préparé et étudié le composé suivant.

4° *Méthyl*-4 *dioxole*-1.3 préparé selon la méthode de Gelas ([6b]) par transposition du méthylène-4.4 dioxolanne (164 h en autoclave d'acier à 150°), ce composé ayant été lui-même obtenu à partir du chlorométhyl-4 dioxolanne déjà connu ([7]). $É_{760}$ 78-79°.

Analyse : $C_4H_6O_2$.M = 86. Calculé %, C 55,81; H 6,98; O 37,20; trouvé %, C 55,84; H 6,91; O 37,19.

Spectre infrarouge (CCl_4) : ν(C—O—C—O—C) du cycle : 1140, 1100, 1065 et 1030 cm^{-1}; ν(C=C) : 1690 cm^{-1}.

Spectre de RMN : $\delta = 1,8.10^{-6}$, doublet (méthyle); $\delta = 5,5.10^{-6}$, singulet (hydrogènes en 2); $\delta = 6,0.10^{-6}$, quadruplet (hydrogène en 5).

L'analyse, la RMN et la CPV indiquent, comme seule impureté, moins de 15 % de produit non transposé.

L'essai de deutériation a été effectué par agitation pendant 36 h à la température ambiante, avec un volume approximativement double d'une solution normale de LiOD dans D_2O. Après décantation et séchage, le spectre de RMN n'a pas changé.

5° *Essai de préparation du méthylènedioxystilbène.* — Nous avons essayé une méthode proposée par Biltz et Paetzold ([8]) qui auraient réussi à préparer le méthylènedioxystilbène par action du diazométhane sur le benzile. En fait, quelles qu'aient été les conditions expérimentales, nous avons toujours isolé avec de bons rendements le cétoépoxyde.

```
C6H5—CO—C———CH2
        / \   /
    C6H5   O
```

L'acidité du phényl-2 *p*-tolyl-4 dioxole-1.3 s'explique par la présence du noyau benzénique qui, fixé sur le carbone 2, augmente la mobilité de l'hydrogène en se conjuguant avec le carbanion résultant de son départ

à l'état d'ion H^+. Nos résultats montrent donc que, contrairement à ce que l'on pouvait penser, la double liaison en 4,5 ne renforce pas le pouvoir électro-attracteur de l'oxygène des dioxoles au point de conférer une acidité appréciable aux hydrogènes méthyléniques en position 2. Cette conclusion conduit à rejeter le mécanisme catalytique envisagé par Runge et Mayer, car même si l'on admet que des dioxoles se forment *en milieu alcalin* par action du formaldéhyde sur les α-cétols (ce qui n'a d'ailleurs jamais été observé), on ne peut envisager la possibilité d'une addition du formaldéhyde à ces hétérocycles labiles.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) G. Guillot, *Thèse*, Paris, 29 mars 1971.
(2) K. Runge et R. Mayer, *Ann. Chem.*, 707, 1967, p. 161.
(3) E. J. Corey et D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.*,, 4, n° 12, 1965, p. 1075.
(4) S. Oae, W. Tagaki et A. Ohno, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 417.
(5) W. Ried et J. Omran, *Ann. Chem.*, 673, 1964, p. 120.
(6) (*a*) J. Gelas, S. Michaud et R. Rambaud, *Tetrahedron Letters*, n° 18, 1970, p. 1533; (*b*) J. Gelas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1970, p. 4046.
(7) J. P. Fourneau et S. Chantalou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 845.
(8) H. Biltz et H. Paetzold, *Ann. Chem.*, 433, 1923, p. 71.

Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Iodation des pyrrolecarbaldéhydes*. Note (*)

de MM. **Michel Farnier** et **Pierre Fournari**, présentée par M. Henri Normant.

L'iodation des deux aldéhydes pyrroliques conduit généralement à un mélange de mono et polyiodopyrrolecarbaldéhydes. La réduction des dérivés triiodés donne naissance à des pyrrolecarbaldéhydes mono et diiodés.

L'halogénation de pyrroles substitués par un groupe attracteur d'électrons n'a suscité qu'un nombre restreint de travaux; en particulier, l'halogénation de formylpyrroles n'a été envisagée que pour le pyrrolecarbaldéhyde-2, et d'ailleurs uniquement dans les cas où l'halogène mis en œuvre est le chlore ou le brome [(1), (2), (3)].

Nous avons entrepris l'étude de l'action de l'iode sur les deux aldéhydes pyrroliques; l'ensemble des résultats observés est schématisé sur le tableau suivant :

Lors de l'iodation de l'aldéhyde α-pyrrolique, les dérivés **1** à **4** n'apparaissent pas simultanément au cours d'une même et unique réaction.

Lorsqu'on opère en présence d'acide iodique, l'action, mole à mole, de l'aldéhyde et de l'iode conduit à un mélange d'iodo-4 pyrrolecarbal-

déhyde-2, **1** (C_5H_4NOI, F 120°C) et de diiodo-4.5 pyrrolecarbaldéhyde-2, **2** ($C_5H_3NOI_2$, F 176°C). Les proportions relatives des aldéhydes iodés **1** et **2** sont respectivement 80 et 20 % et le rendement global de la réaction — calculé par rapport à la quantité d'aldéhyde qui a réagi — est voisin de 70 %.

L'iodation, mole à mole, réalisée en présence d'oxyde mercurique donne naissance, non seulement aux deux iodaldéhydes précédents, mais également au diiodo-3.4 pyrrolecarbaldéhyde-2, **3**, F 218°C. Les produits **1**, **2** et **3** se forment dans les proportions suivantes : 82, 14, 4 % et le rendement est de l'ordre de 40 %.

Le dérivé diiodé **3** peut être également obtenu par réduction sélective (nickel de Raney) du triiodo-3.4.5 pyrrolecarbaldéhyde-2 ($C_5H_2NOI_3$, F 258°C) qui se forme exclusivement (Rdt 55 %) lorsqu'on utilise un excès d'iode et d'acide iodique.

Par iodation mole à mole (en présence d'acide iodique) de l'aldéhyde-β pyrrolique [([4]), ([5])], on obtient conjointement les produits **5** à **9** : l'iodo-5, **5** (F 172°C), l'iodo-2, **6** (F 150°C), l'iodo-4, **7** (F 128°C), le diiodo-4.5, **8** (F 179°C) et le triiodo-2.4.5, **9** (F 270°C) pyrrolecarbaldéhydes-3 dans les proportions suivantes : 63, 4, 22, 6 et 5 %; le rendement de l'halogénation est alors de l'ordre de 25 %.

Parallèlement à ce qui est observé dans le cas de l'aldéhyde-α isomère, le dérivé **9** peut être obtenu avec un rendement voisin de 60 % en utilisant un excès d'iode. Par réduction (nickel de Raney), ce triiodo conduit au diiodo **8** et au monoiodoaldéhyde **7**.

L'analyse des mélanges obtenus lors de l'iodation des aldéhydes pyrroliques a été effectuée par chromatographie sur colonne d'acide silicique.

Les structures des dérivés mono et diiodés ont été précisées par analyse des spectres RMN et en utilisant les critères caractéristiques des structures dégagés lors de l'étude des nitroaldéhydes pyrroliques ([5]).

L'examen des résultats observés dans l'iodation des aldéhydes pyrroliques nous paraît appeler les quelques remarques suivantes :

— tout d'abord, la présence de l'iodo-5 pyrrolecarbaldéhyde-2 n'a pu être mise en évidence dans les diverses réactions d'iodation étudiées. *A priori*, ce résultat peut paraître singulier; toutefois il a été récemment montré ([3]) qu'en présence d'un excès de chlorure d'aluminium, l'action du brome sur l'aldéhyde α-pyrrolique ne conduit pas au bromo-5 pyrrolecarbaldéhyde-2;

— d'autre part, les caractéristiques de l'halogénation de pyrroles substitués sont nettement différentes de celles signalées en série thiophénique : en effet, dans la bromation ou l'iodation d'aldéhydes thiophéniques, il n'apparaît généralement qu'un seul dérivé monohalogéné [([6]), ([7])];

— enfin — et comme dans les séries furannique (8) et thiophénique (6) — la réduction sélective d'un dérivé polyhalogéné intéresse électivement l'halogène en position α.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) P. Hodge et R. W. Rickards, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 459.
(2) H. J. Anderson et S.-F. Lee, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 409.
(3) C. Jaureguiberry, M.-C. Fournie-Zaluski, J.-P. Chevallier et B. Roques, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 276.
(4) C. E. Loader et H. J. Anderson, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3879.
(5) P. Fournari, M. Farnier et C. Fournier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) R. Guilard, P. Fournari et M. Person, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4121.
(7) P. Fournari, R. Guilard et M. Person, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4115.
(8) R. Sornay, J.-M. Meunier et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 990.

Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dosage de cétones partiellement deutériées par spectrométrie de masse : mesure de la différence d'intensité molaire des pics moléculaires.* Note (*) de MM. **Gérard Lamaty**, **André Roques** et **Léon Fonzes**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous décrivons une méthode originale de dosage de deutérium de composés carbonylés effectués sur un dérivé caractéristique d'accès facile, les dinitro-2.4 phénylhydrazones. Nous montrons ensuite par une méthode directe qu'il existe une différence d'intensité du pic moléculaire du produit normal et de son homologue deutérié. Cette différence, sensible surtout si la molécule deutériée possède au moins trois atomes de deutérium entraîne la nécessité de faire une correction lors d'un dosage isotopique précis.

La spectrométrie de masse est une technique analytique de choix pour les dosages isotopiques car elle permet, en principe, une détermination précise des concentrations de chaque espèce isotopique. Appliquée à l'analyse d'un mélange de cétones partiellement deutériées, cette méthode ne va cependant pas sans difficultés car :

a. les hydrogènes mobiles en α du carbonyle peuvent s'échanger ([1]);

b. dans le spectre de la plupart des cétones apparaît un pic P — 1 qui diminue la précision du dosage ([2]);

c. le pic moléculaire est parfois faible;

d. il peut y avoir enfin variation de l'intensité molaire du pic moléculaire (que nous appellerons section efficace), avec la teneur en deutérium du substrat. Bien que certains auteurs aient signalé un effet isotopique sur la sensibilité d'ionisation notamment sur certains hydrocarbures ou alcools ([3]), jusqu'à présent on a supposé dans les dosages proprement dits que la section efficace était la même pour le substrat normal et le substrat deutérié. Nous nous sommes proposés de vérifier cette hypothèse qui n'a jamais été contrôlée.

Nous décrivons d'abord dans cet article une méthode simple de dosage isotopique et ensuite une mesure directe et simultanée de sections efficaces sur un dérivé caractéristique de cétones normales et deutériées.

Dosages de deutérium sur le pic moléculaire. — Les inconvénients de dosages isotopiques faits directement sur les cétones nous ont amenés à travailler sur un dérivé caractéristique; nous avons choisi les dinitro-2.4 phénylhydrazones pour les raisons suivantes :

— Elles précipitent instantanément et quantitativement du milieu réactionnel, même à des concentrations aussi basses que 10^{-3} M ([4]). Leur recristallisation dans le méthanol se fait, nous l'avons vérifié, sans perte de deutérium.

— Leur pic moléculaire est important (15 % de la fragmentation globale à 70 eV).

— Il n'y a pas de pic P — 1 ou P — 2.

— Les hydrogènes activés sont stables et ne s'échangent pas dans la source.

— En revanche, il apparaît dans les spectres de DNP de cétones deutériées des pics P + 1 et P + 2 d'intensités variables et non reproductibles supérieures à l'abondance naturelle. Cette variation due à la fixation, dans la source, d'atome de deutérium sur l'azote, à la place de l'hydrogène a pu être éliminée par introduction indirecte et simultanée d'eau dans le ballon à expansion.

Cette technique que nous utilisons de façon régulière, nous paraît être la plus simple, la plus sûre et la plus précise pour un dosage de deutérium effectué sur un composé carbonylé.

MESURES DES SECTIONS EFFICACES DES DNP DES CÉTONES NORMALES ET DEUTÉRIÉES. — Le problème analytique résolu, il nous restait à vérifier que les sections efficaces étaient bien identiques pour une DNP de cétone normale et de son homologue deutériée. Nous avons mesuré les intensités relatives des pics moléculaires en faisant des mélanges exactement pesés de produit normal et de produit totalement deutérié. Un mélange homogène de DNP est obtenu par dissolution dans l'éther et évaporation rapide du solvant. La comparaison des pics moléculaires des deux espèces nous permet de déduire le rapport des intensités molaires I_D/I_H.

Les résultats que nous avons obtenus avec huit cétones sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Sections efficaces de dinitro-4 phénylhydrazones

Cétone	$\frac{I_D}{I_H}$ (*)	Cétone	$\frac{I_D}{I_H}$ (*)
Acétone d_0 et d_6	1,08	Cyclohexanone d_0 et d_4	1,11
Diéthylcétone d_0 et d_4	1,07	*t*-butyl-4 cyclohexanone d_0 et d_4	1,10$_4$
Diisopropylcétone d_0 et d_2	1,01	Norcamphre d_0 et d_2	1,00$_3$
Pinacolone d_0 et d_3	1,03$_4$	Bicyclo-2.2.2 octanone d_0 et d_2	1,01

(*) I_D correspond à une teneur isotopique de 100 %.

— La reproductibilité est de 1 % pour les cétones ayant un nombre d'hydrogènes mobiles égal ou supérieur à 3 et de 1,5 % pour les cétones ayant deux hydrogènes mobiles.

— Toutes les mesures analytiques ont été faites sur un appareil CEC 21-110 C.

DISCUSSION. — Ces résultats montrent que le pic moléculaire des produits deutériés est systématiquement plus fort que celui des produits normaux. Il ne devient toutefois réellement plus important que lorsqu'il y a au moins trois hydrogènes en α du carbonyle.

Nous n'avons pas fait d'études systématiques du pourcentage de fragments ionisés à cause de son imprécision en introduction directe. Néanmoins, la DNP de la cyclohexanone deutériée par exemple donne un pourcentage de fragments ionisés plus faible que celui de la cétone non deutériée (le pic moléculaire du composé d_0 représente 13,9 % des fragments

ionisés au lieu de 15 % pour le produit d_4). Le pic moléculaire du produit d_4 est donc plus important parce qu'il se fragmente moins. Il ne s'agit cependant pas d'un effet isotopique primaire car les mécanismes de fragmentation des phénylhydrazones étudiés dans la littérature [([5]), ([6])] ne mettent pas en jeu de rupture de liaison C—H dans les positions deutériées.

La stabilisation de l'ion moléculaire des DNP deutériées n'est donc qu'un effet isotopique secondaire du deutérium agissant sur les fragmentations principales qui se produisent en α du groupe C=N. Il semble que les deutériums rendent la rupture de ces liaisons plus difficile.

Ces faits expérimentaux nous montrent la nécessité de tenir compte de la différence de section efficace entre une cétone et son homologue deutériée si l'on veut faire un dosage précis.

Le traitement mathématique que nous faisons de nos données tient compte de tous les facteurs mis en jeu et notamment de la variation de « section efficace ». La méthode ainsi décrite nous permet d'obtenir sur l'appareil utilisé une précision de 1 % sur chaque espèce isotopique d'un mélange.

En conclusion, nous donnons un exemple quelconque de dosage isotopique sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone partiellement deutériée sans correction et avec correction linéaire de l'effet de section efficace, ainsi que l'écart type σ correspondant à chaque espèce isotopique.

TABLEAU II

	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4
Sans correction.......	10,28	32,11	36,87	17,66	3,09
Avec correction.......	10,74	32,71	36,59	17,06	2,91
Écart type σ..........	0,16	0,25	0,44	0,26	0,17

(*) Séance du 27 septembre 1971.

([1]) H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *Chem. Ind.*, 1965, p. 1967; C. Djerassi et S. D. Sample, *Nature*, 208, 1965, p. 1314.

([2]) K. Biemann, *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications*, Mc Graw-Hill Book Co., 1962, p. 224.

([3]) M. Corval et R. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3710.

([4]) R. N. Heistand, *Anal. Chim. Acta*, 39, 1967, p. 258.

([5]) R. J. Lietke, A. M. Duffield et C. Djerassi, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, p. 1089.

([6]) J. Seibl, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 1970, p. 417.

G. L. et A. R. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault;*

L. F. :
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale,*
34-*Montpellier, Hérault.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude conformationnelle de la nitroglycérine et de quelques esters nitriques des propanols.* Note (*) de Mlle CHANTAL GARRIGOU-LAGRANGE, MM. MICHEL ULHRICH, BERNARD SALIER et JEAN-CLAUDE BOILOT, transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous avons entrepris une étude comparée des esters nitriques des propanols par résonance magnétique nucléaire et par spectroscopie infrarouge afin d'apporter quelques précisions sur leur conformation. Les résultats obtenus sur la nitroglycérine ont été également confrontés avec les résultats connus des mesures de son moment dipolaire.

1. ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE A 100 MHz. — Le spectre de la nitroglycérine en solution dans l'acétone à 1 mole/l a déjà été enregistré à 60 MHz par Livingstone [1]; le spectre est du type $(AB)_2X$; l'auteur en conclut à l'équivalence des deux groupes terminaux.

Nous avons étudié les esters nitriques des propanols : la nitroglycérine en solution à 20 % dans le chloroforme, dans l'acétone et dans le diméthylformamide, les mononitrates de propanol, les dinitrates de propane-diol en solution à 20 % dans le tétrachlorure de carbone, à 27°C; les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport au TMS en référence interne.

Le spectre de la nitroglycérine a été interprété comme étant du type AA'BB'C et les calculs de δ et J effectués à l'aide de la méthode de Swalen et Reilly. Les spectres du 1-nitrate de propanol, 2-nitrate de propanol et du 1.3-dinitrate de propane-diol sont tous interprétables au premier ordre, et classés respectivement dans les types $A_2B_2C_3$, $(A_3)_2B$, $(A_2)_2B_2$. Le spectre du 1.2-dinitrate de propane-diol est du type $ABC\text{-}X_3$. On constate sur ce spectre que la partie X_3 (groupement CH_3) se compose de deux pics dus au couplage avec le proton H_C. Le reste du spectre a été analysé comme étant du type ABC en vérifiant que le massif de raies du proton C correspond à la partie C du spectre ABC couplé au premier ordre avec le groupement CH_3. Les spectres de la nitroglycérine dans différents solvants ne présentent que des variations de déplacements chimiques globaux des multiplets AB et C; cette variation est de l'ordre de $0{,}3.10^{-6}$ entre le spectre de la solution dans le chloroforme et celui de la solution dans le diméthylformamide (DMF).

Les valeurs des déplacements chimiques et constantes de couplage sont rassemblées dans le tableau. Les spectres de la nitroglycérine en solution dans l'acétone à 0 et 27°C montrent que les déplacements chimiques ne diffèrent pas de plus de 2 cycles.

La très grande similitude de la partie AB des spectres de la nitroglycérine et du 1.2-dinitrate de propane-diol permet d'affirmer que les groupes CH_2—CHR— ont la même structure dans ces deux composés et que par conséquent, la position des deux groupes terminaux de la nitroglycérine est essentiellement imposée par le groupe central.

Il est impossible d'affirmer qu'il existe un seul conformère de la nitroglycérine en se fondant sur les relations entre constante de couplage et angle dièdre des liaisons HC—CH. Les dérivés mononitriques et le dérivé dinitrique 1-3 présentent des spectres caractéristiques de la réorientation rapide autour des liaisons C—C.

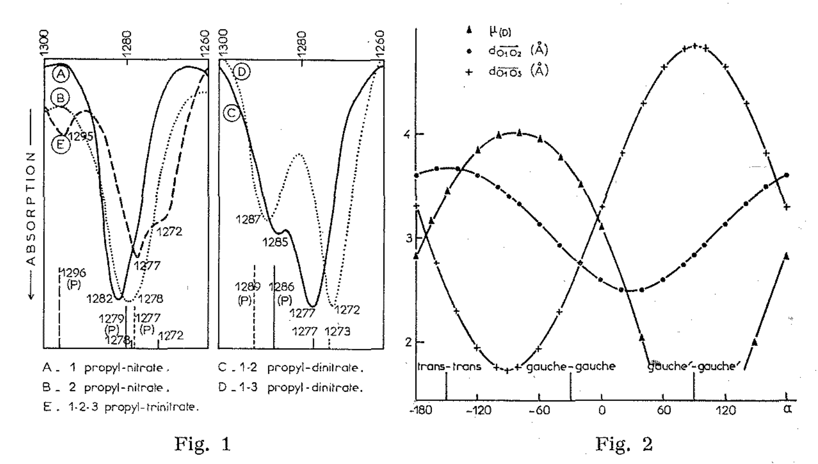


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres infrarouges et raies Raman des nitrates de propyle.

Fig. 2.— Nitroglycérine.

Moment dipolaire et distances interoxygène en fonction de l'angle α.

2. Étude infrarouge. — Livingstone ([1]) a étudié en particulier trois régions du spectre infrarouge de la nitroglycérine en solutiondans le benzène. Il observe une bande unique ν_a (NO_2) à 1655 cm^{-1}, deux bandes à 1290 et 1272 cm^{-1} qu'il attribue à ν_S (NO_2) dédoublée par la présence d'un ou deux groupements NO_2 en position gauche par rapport à l'autre, et une bande vers 830 cm^{-1} due à ν (ON).

Nous avons enregistré les spectres infrarouges (spectromètre « Perkin-Elmer » 225) de la trinitroglycérine en solution dans l'acétone et le chloro-

Tableau

	δ_A	δ_B	δ_C	δ_X	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{CX}	(*)
$CH_2R-CHR-CH_3$...	4,67	4,48	5,36	1,45	—12,89	3,37	6,79	6,64	CCl_4
$CH_2R-CH_2-CH_2R$..	4,56	2,18	–	–	6,2	–	–	–	CCl_4
$CH_3-CHR-CH_3$....	1,32	5,10	–	–	6,4	–	–	–	CCl_4
$CH_2R-CH_2-CH_3$...	4,41	1,75	1,02	–	7,4	1,3	6,7	–	CCl_4
$CH_2R-CHR-CH_2R$.	4,91	4,76	5,62	–	—12,99	3,83	6,06	–	CCl_3H
	5,07	4,90	5,83	–	—13,03	3,36	6,21	–	Acé-
	(5,16)	(4,88)	(5,83)	–	(13,3)	(4,0)	(5,8)	–	tone
	5,20	5,03	5,97	–	—12,97	3,22	6,17	–	DMF

(*) Solvant

Entre parenthèses : les valeurs obtenues par Livingstone ([1]).

forme à différentes concentrations (comprises entre 0,3 et 3,5 moles/l) à 10 et 45°C. Nous avons retrouvé des spectres très semblables à ceux publiés par Livingstone. Cependant, la bande à 1272 cm^{-1} est dédoublée (*fig.* 1) et celle vers 830 cm^{-1} présente un épaulement vers 860 cm^{-1}. Aucune différence notable n'a été observée par variation des conditions physiques. Ces résultats laissent supposer d'une part, que la trinitroglycérine n'existe que sous une seule conformation et d'autre part, qu'elle ne s'associe ni avec le solvant *ni* avec elle-même. Par comparaison, nous avons enregistré les spectres Raman (spectromètre « Coderg » PH 1) des solutions les plus concentrées dans le chloroforme et l'acétone. On relève des bandes aux mêmes fréquences qu'en infrarouge mais les intensités relatives des composantes des multiplets vers 830 et 1280 cm^{-1} sont interverties.

Afin de pouvoir interpréter ces différences entre spectres infrarouges et Raman, nous avons étudié ceux des mono et dinitrates de propyle dans les mêmes conditions. Dans la région 800-900 cm^{-1}, le spectre de tous ces composés présente plusieurs bandes. Une comparaison avec des molécules possédant des squelettes carbonés de plus en plus longs ([2]) conduit à penser qu'à la vibration ν (ON) se superposent une ou plusieurs vibrations de squelette ν_s (CCC) ou ν (CC). Cette région ne peut donc servir à l'étude de la conformation de la nitroglycérine.

Dans la région 1250-1300 cm^{-1} (*fig.* 1), les dinitrates présentent deux bandes infrarouges et deux bandes Raman, la bande la plus intense et polarisée en Raman correspondant à la plus faible en infrarouge. Au contraire, dans les mononitrates, une seule bande apparaît à la même fréquence en infrarouge et en Raman. Le nombre de maximums observés dans ces différents composés semble donc lié au nombre de groupements nitrates présents dans les molécules. Pour expliquer les spectres obtenus, il est nécessaire de tenir compte d'une interaction mécanique entre ces groupements. Dans les deux dinitrates, la vibration ν_s (NO_2) des deux groupements NO_2 vibrant en phase correspondrait à la raie Raman vers 1285 cm^{-1}, la vibration ν_s (NO_2) en opposition de phase donnant les bandes vers 1272-1277 cm^{-1}. Le plus faible écart observé dans le 1.3-dinitrate de propyle est compatible avec une interaction diminuée par l'éloignement des deux groupements NO_2. La bande à 1295 cm^{-1} du spectre de la nitroglycérine correspondrait aux trois groupements NO_2 vibrant en phase, les deux bandes vers 1277 et 1272 cm^{-1} aux deux vibrations provenant des NO_2 vibrant dissymétriquement. Un tel couplage ne peut exister que si la somme vectorielle des moments de transition des vibrations ν_s (NO_2) a une composante non nulle, ce qui implique que les groupements ONO_2 ne tournent pas librement autour des liaisons C—O.

La vibration ν_a (NO_2) donne une bande unique à la même fréquence en infrarouge et en Raman, fréquence qui est fonction du nombre et de la position relative des groupements ONO_2. La similitude des spectres

infrarouge et Raman et leur simplicité ne peuvent s'expliquer que si chaque groupement NO_2 vibre comme s'il était isolé. S'il n'y a pas d'interaction des groupements NO_2, la somme vectorielle des moments de transition est nulle, ce qui signifie que les groupements NO_2 tournent librement autour de la liaison O—N.

3. Moment dipolaire. — Les valeurs des moments dipolaires de la nitroglycérine dans différents solvants relevés dans la littérature sont : dans le benzène : 3,16 D ([3]) et 3,38 D ([4]), dans le tétrachlorure de carbone : 2,88 D ([3]); dans l'hexane : 2,56 D ([3]).

Nous avons calculé le moment dipolaire de la nitroglycérine en utilisant les valeurs indiquées par Lawrence et Matsko ([4]) : μ (CO) = 1,14 D, μ (ONO_2) = 2,73 D, angle NOC = 110° d'une part et en faisant, d'autre part, les hypothèses suivantes : *a.* la molécule existe sous une seule conformation; d'après les résultats de RMN la molécule est alors symétrique par rapport au plan central H—C—O; *b.* le moment μ (ONO_2) du groupe central est situé dans le plan de symétrie; *c.* les moments μ (ONO_2) des groupes terminaux sont dans les plans bissecteurs CCO des angles HCH. On néglige par α l'angle du vecteur CO d'un groupe terminal avec le CCH médian; α est choisi égal à 0 lorsque le groupe ONO_2 terminal est en position *trans* par rapport à la liaison CH centrale. Nous avons calculé le moment dipolaire en fonction de l'angle α, ainsi que les distances entre atomes d'oxygène appartenant à deux groupes C—O terminaux ou voisins (distances C—C = 1,54 Å et C—O = 1,43 Å). Les résultats sont reproduits sur la figure 2. L'examen de ces courbes montre que les conformères correspondant à α voisin de — 20° et α compris entre — 150 et — 180°, c'est-à-dire voisin des conformères *gauche-gauche* ou *trans-trans* (relativement aux groupes NO_3), sont compatibles avec les moments dipolaires observés et avec une distance O—O supérieure à 2,8 Å.

Conclusion. — Il ressort de cette étude que la nitroglycérine ne possède vraisemblablement qu'une conformation. La structure la plus probable est caractérisée par une symétrie de la molécule par rapport au plan médian; le groupement ONO_2 ne tourne pas autour de la liaison CO, mais la rotation de groupement NO_2 autour de la liaison ON est libre.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) D. J. Livingstone, Univ. Microfilms, n° 65-11131.
([2]) R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1307.
([3]) de Kreuk, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 61, 1942, p. 822.
([4]) A. R. Lawrence et A. J. Matsuko, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1903.

Poudrerie,
33-Saint-Médard, Gironde
et *Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de caractéristiques physiques de composés solides semi-conducteurs sur leurs réactivités électrochimique et catalytique.* Note (*) de M. **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre comment la surtension d'une électrode est reliée à son niveau de Fermi et dans quel sens ce niveau peut être modifié pour augmenter la réactivité par accroissement de niveaux accepteurs ou donneurs.

En cherchant [(1) à (4)] à préciser l'origine de la réactivité électrochimique et catalytique observée sur certains oxydes métalliques semi-conducteurs, nous avons été amené à envisager le rôle des grandeurs physiques telles que niveau de Fermi, travail d'extraction des électrodes. Cette notion de niveau de Fermi est envisagée aussi bien pour le solide que pour la couche d'ions immédiatement au contact de l'électrode et soumise au processus de transfert de charge [(1), (2), (5)]. En outre, généralement l'électrode est siège de plusieurs réactions, et il apparaît alors une surtension dénommée par Vetter (6) « polarisation »,

$$(1) \qquad \eta = U'_h(i) - U_h(0),$$

$U'_h(i)$ et $U_h(0)$ sont respectivement mesurées par rapport à l'électrode normale à hydrogène, la tension d'électrode polarisée et traversée par le courant global réactionnel de densité i et la tension de l'électrode en état d'équilibre, donc traversée par un courant global nul.

Si l'on introduit les potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}_e^{El}$ des électrons, dans le solide et $\tilde{\mu}_e^{sol}$ dans la couche d'ions subissant le transfert de charge nous aurons :

$$(2) \qquad \tilde{\mu}_e^{El} = \tilde{\mu}_e^{El} - e\,\varphi^{El},$$

$$(3) \qquad \tilde{\mu}_e^{sol} = \mu_e^{sol} - e\,\varphi^{sol},$$

φ^{El} et φ^{sol} sont les potentiels électriques intérieurs, ou de Galvani des deux milieux ainsi considérés, et μ^{El} et μ^{sol} les potentiels chimiques.

De plus, il est connu que les potentiels électrochimiques représentent les niveaux de Fermi des électrons W_F^{El} et W_F^{sol} dans ces mêmes phases.

On obtient alors aisément les relations

(4) $$e\,U'_h(i) = e(\varphi^{El} - \varphi^{sol}) = \mu_e^{El} - \mu_e^{sol} - (W_F^{El} - W_F^{sol}).$$

L'état d'équilibre de l'électrode se traduit par la condition classique

(5) $$W_{F(eq)}^{El} = W_{F(eq)}^{sol}$$

et d'après (4), pour i nul nous avons

(6) $$e\,U_h(0) = \left[\mu_e^{El} - \mu_e^{sol}\right],$$

on peut admettre que les potentiels chimiques μ_e^{El} et μ_e^{sol} sont les mêmes pour un courant réactionnel i ou pour un courant nul.

Dans ces conditions, d'après (1), (4) et (6) on obtient

$$\eta = -\frac{1}{e}\left[W_F^{El} - W_F^{sol}\right].$$

Cette formule ne nous paraît pas avoir été envisagée jusqu'ici et elle nous semble particulièrement importante.

En effet, la surtension ne dépend que des niveaux de Fermi lorsque l'interface électrode-ions est traversée par le courant i. Ceci revient à considérer que i modifie ces niveaux de Fermi. Dans le cas d'un oxyde, ou de tout autre composé semi-conducteur utilisé comme électrode, on modifie le niveau de Fermi, en polarisant cette électrode à un potentiel réactionnel $U'_h(i)$.

Ce point nous paraît important du point de vue des mécanismes réactionnels et du rôle joué par l'électrode. En effet, si l'on considère que les semi-conducteurs ont un niveau de Fermi qui dépend des niveaux accepteurs ou donneurs suivant le type de semi-conducteurs, nous pouvons concevoir que le courant réactionnel peut précisément modifier le nombre de ces niveaux.

Dans le cas de semi-conducteurs n, on a pu observer, par exemple pour $\gamma\,MnO_2$, qu'il y a décroissance [2] de la conductibilité quand la réactivité s'accroît. Or on sait [[2], [8]] que dans ces oxydes il y a en fait réduction des cations métalliques en phase solide, et ceci paraît être un mécanisme général. Cette réduction a pour effet d'accroître le nombre des centres accepteurs. En outre, dans ce cas, la réactivité est liée à la présence de ces niveaux accepteurs qui provoquent un abaissement du niveau de Fermi W_F^{El} avec diminution du nombre des porteurs libres de la bande de conduction. Enfin, cette évolution favorise la diffusion des protons dans le solide et ne peut qu'accroître la réactivité du composé utilisé comme électrode.

Du point de vue de la diffusion, nous pouvons en particulier admettre que la constante de vitesse de la réaction d'électrode au moins en première

approximation est donnée par

$$k_c = \mathrm{CS}\sqrt{\mathrm{D}}\, n_h,$$

C étant une constante, n_h la concentration des espèces réductibles dans la phase solide, D le coefficient du proton dans le solide et S le rapport de la surface du solide au volume d'une particule compacte du solide. Le terme $\mathrm{S}\sqrt{\mathrm{D}}$ a été introduit par Brouillet et ses collaborateurs (7) dans l'étude de la cinétique de réduction de $\gamma\ MnO_2$.

Des raisonnements analogues peuvent être envisagés dans le cas des processus anodiques.

Ces considérations, peuvent conduire alors à des vues nouvelles sur les problèmes de réactivités électrochimiques et même catalytiques de composés métalliques et sur les méthodes destinées à réaliser l'accroissement de ces réactivités. Or, on sait le rôle que peuvent jouer de tels oxydes dans des cellules électrochimiques de conversion d'énergie, mais on peut également envisager le cas de réactions électrochimiques de synthèses sur des électrodes spécialement adaptées.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) J. Brenet, A. Grund et A. M. Moussard, *Rev. gén. Électr.*, 64, 1955, p. 513.
(2) J. Brenet, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 659.
(3) J. Brenet, *Electrochim. Acta*, 1, 1959, p. 231.
(4) J. Brenet, *Proc. Powers Sources Brighton*, 1966, Collins, Londres, 1967, p. 39.
(5) H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.* (Neue Folge), 26, 1960, p. 233.
(6) K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, 1967.
(7) Ph. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3392.
(8) J. Brenet, *Comptes rendus 8e Réunion CITCE*, Madrid, 1956, Butterworths, Londres. 1957.

Laboratoire d'Électrochimie
et Chimie physique du Corps solide,
Université « Louis Pasteur »
4, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude à haute température de la transformation H-X des sesquioxydes de terbium et de dysprosium.* Note (*) de

M. **Jean-Marie Badie**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par diffraction X à haute température des sesquioxydes de terbium et de dysprosium a permis de montrer que ces oxydes présentaient au voisinage de leur fusion une forme cubique semblable à celle observée pour les premiers oxydes de la série des lanthanides.

A la suite de diverses observations faites lors de l'étude des systèmes oxyde de scandium-oxydes des lanthanides ([1]) il est apparu intéressant de rechercher pour les sesquioxydes de terbium, dysprosium et holmium une forme de haute température présentant une autre structure que celle de la forme hexagonale H étudiée antérieurement [([2]), ([3]), ([4])].

L'analyse radiocristallographique a été effectuée au moyen d'un appareillage et de techniques de diffraction X à haute température décrits antérieurement [([2]), ([3])]. Plusieurs mesures comparatives ont été réalisées en atmosphère neutre (hélium) ou réductrice (hélium + hydrogène) sur des rubans supports en tungstène et rhénium afin de procéder à des comparaisons et d'éliminer ainsi les risques d'erreur dus à une éventuelle réaction du produit avec l'atmosphère ou le support métallique.

On constate ainsi que les spectres de la forme hexagonale H de Tb_2O_3 et Dy_2O_3 obtenus à une température relativement proche de la fusion (respectivement 2 330 et 2 360°C environ) présentaient une raie supplémentaire très intense (*fig.* 1). La raie en question, située à une distance réticulaire légèrement inférieure à celle de la raie 002 de la forme H, correspond bien à la raie 110 de la forme cubique X trouvée par M. Foëx et J. P. Traverse [([2]), ([3])] pour les sesquioxydes de lanthanides du début de la série (lanthane au gadolinium inclus). A haute température la variété H tend à disparaître, cependant que les raies de la forme X s'affirment de plus en plus. Dans certains cas favorables on a obtenu les quatre raies indiquées dans le tableau :

TABLEAU

Diagramme de poudre (Fe K_α) *de* Dy_2O_3 *à* 2 370°C *environ.*

h k l	*d* (Å)	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0	$3,01_0$	100
2 0 0	$2,12_7$	10
2 1 1	$1,73_6$	25
2 2 0	$1,50_5$	15

Il semble donc que la forme X des sesquioxydes de lanthanide existe bien dans les conditions de l'expérience, pour les sesquioxydes de terbium

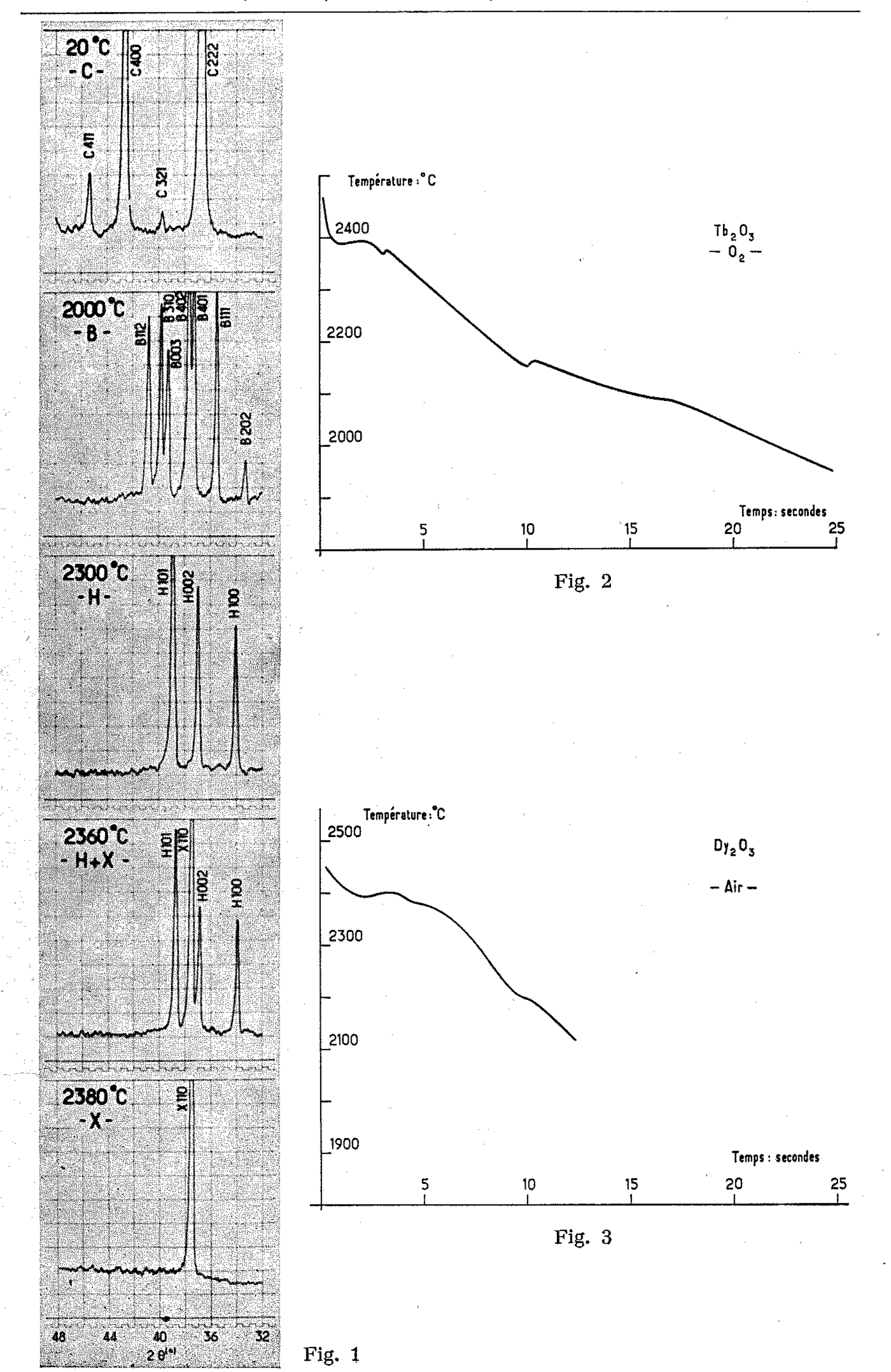


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1

LÉGENDES DES FIGURES 1, 2 ET 3

Fig. 1. — Diagrammes de poudre (Fe K_α) du sesquioxyde de dysprosium à haute température (ruban de rhénium, atmosphère hélium + hydrogène).
20°C : forme C; 2 000°C : forme B; 2 300°C : forme H;
2 360°C : formes H et X; 2 380°C : forme X.

Fig. 2. — Analyse thermique de Tb_2O_3 (atmosphère d'oxygène).

Fig. 3. — Analyse thermique de Dy_2O_3 (atmosphère d'air).

et de dysprosium. On trouverait ainsi pour paramètre de la maille cubique X à 2 370°C les valeurs suivantes :

$$a = 4,27 \text{ Å} \quad (Tb_2O_3),$$
$$a = 4,25 \text{ Å} \quad (Dy_2O_3).$$

Les paramètres de la forme hexagonale H qui coexiste à la même température sont :

$$a = 3,86 \text{ Å}, \quad c = 6,13 \text{ Å} \quad (Tb_2O_3),$$
$$a = 3,83 \text{ Å}, \quad c = 6,12 \text{ Å} \quad (Dy_2O_3).$$

Le sesquioxyde d'holmium ne donne pas lieu au même phénomène.

L'analyse thermique réalisée par une méthode déjà décrite [(2), (3)] fait apparaître sur les courbes température-temps (*fig.* 2 et 3) une anomalie de très faible amplitude à des températures voisines de celles observées en diffraction X pour la transformation H-X, 2 360-2 365°C pour Tb_2O_3 et 2 365-2 375°C pour Dy_2O_3. Des résultats comparables ont été obtenus en opérant sous diverses atmosphères (O_2, Air, Ar, Ar + 5 % H_2). Nous ne pouvons pas pour autant attribuer avec certitude cet effet thermique à la transformation X-H; en effet, un phénomène du même ordre se produit pour le sesquioxyde d'holmium.

Les résultats donnés par nos deux méthodes d'analyse ne se recoupent donc pas parfaitement. Cependant la netteté des observations faites par diffraction X à haute température permet de penser que la forme X pour les sesquioxydes de terbium et de dysprosium existe au voisinage même de la fusion de ces oxydes.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) J. M. BADIE, *High Temperatures-High Pressures*, 2, 1970, p. 309.
(2) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Rev. intern. Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 429-453.
(3) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, 1966, p. 184-205.
(4) M. FOËX, J. P. TRAVERSE et J. P. COUTURES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires
du C. N. R. S.,
B. P. n° 5, 66-*Odeillo*,
Pyrénées-Orientales.

ÉLECTROCHIMIE. — *Solutions diluées d'électrolytes dans les solvants mixtes eau-éthanol à* 25°C. *Mesure des conductibilités de l'iodure de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Demey, Gérard Delesalle, Jean-Marie Hochart** et **Pierre Devrainne**, présentée par M. Georges Champetier.

De nombreuses mesures des conductibilités de NaI ont été effectuées à différentes concentrations dans l'eau [1] et l'éthanol [2] mais n'ont pas été étendues aux mélanges de ces deux solvants. Nous avons donc entrepris de mesurer les conductibilités de NaI dans les solvants mixtes eau-éthanol à neuf fractions molaires dans tout le domaine de composition; ces solvants ayant l'intérêt de posséder un large domaine de variation de viscosité, de constante diélectrique et de basicité.

Nous avons mesuré les conductibilités à l'aide d'un pont W. T. W. du type W. B. R. et les nombres de transport par la méthode de Hittorf.

Les travaux très importants et très précis de Fuoss-Onsager et coll. nous ont incités à utiliser une de leurs équations théoriques. Notre choix a été également motivé par la possibilité d'évaluer certains paramètres : Λ_0 (la conductibilité équivalente limite), K_A (la constante d'association) et a (la distance centre-à-centre entre deux ions en contact dans une paire d'ions) à l'aide d'un processus numérique [3].

La conductibilité équivalente Λ d'un électrolyte associé est donnée en fonction de la concentration par l'équation « explicite » [4] :

$$\Lambda = \gamma\,(\Lambda_0 - \Delta\Lambda)\,\frac{1 + \dfrac{\Delta X}{X}}{1 + \dfrac{3\,\varphi}{2}}$$

dans laquelle γ est le rapport de la concentration des ions libres et de la concentration stœchiométrique, $\Delta\Lambda$ et $\Delta X/X$ sont respectivement les termes électrophorétique et de relaxation. Le facteur $(1 + 3\,\varphi/2)$ — dans lequel φ est la fraction de volume d'une espèce d'ions — est égal approximativement à $(4\,\pi\,N\,c/3\,000)\,(a/2)^3$, il tient compte du fait que les ions s'opposent au mouvement des ions de charge opposée.

Nous avons reporté dans le tableau suivant les valeurs de la conductibilité équivalente limite Λ_0 et des conductibilités ioniques limites des ions I^- et Na^+. Leurs variations en fonction de la fraction molaire X d'éthanol sont représentées sur le graphe suivant. Nous avons joint à ces valeurs celles de la viscosité du solvant (η) et des rayons de Stokes des ions (r_{St}) qui sont utiles pour la discussion.

TABLEAU

X	Λ_0	$\lambda_0^{I^-}$	$\lambda_0^{Na^+}$	η	$r_{St}^{I^-}$	$r_{St}^{Na^+}$
0.........	126,65	76,62	50,03	0,008 937	1,20	1,83
0,033.....	99,55	63,41	36,14	0,012 30	1,05	1,84
0,093.....	70,72	46,67	24,04	0,018 45	0,95	1,85
0,142.....	59,54	39,95	19,59	0,021 70	0,945	1,93
0,235.....	51,21	36,10	15,11	0,023 85	0,95	2,27
0,316.....	48,04	35,06	12,98	0,023 45	0,99	2,69
0,418.....	47,33	35,12	12,21	0,021 50	1,09	3,12
0,552.....	47,93	35,13	12,80	0,018 80	1,24	3,41
0,735.....	48,72	33,67	15,05	0,015 08	1,61	3,62
0,854.....	48,30	31,06	17,24	0,012 80	2,06	3,71
1.........	47,43	27,13	20,30	0,010 96	2,75	3,68

En solution infiniment diluée, seules les forces de résistance hydrodynamique sont importantes dans un solvant donné et à une température donnée. Leur grandeur dépend de la dimension et de la solvatation de l'ion libre en migration.

Afin d'interpréter nos résultats, remarquons que la conductibilité à dilution infinie dans des mélanges de solvant dépend de :

1° la dimension des ions;

2° la viscosité du solvant;

3° la constante diélectrique du solvant;

4° la constante d'association de l'électrolyte, en relation avec la constante diélectrique.

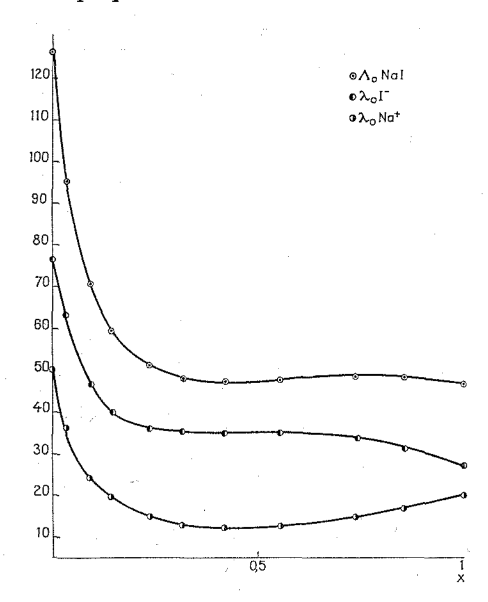
Nous pouvons ainsi mettre en évidence le ou les facteurs qui déterminent les variations de la conductibilité de NaI lorsque la fraction molaire d'éthanol augmente dans le solvant.

Lorsque la fraction molaire X d'éthanol passe de 0 à 0,1, la structuration du solvant augmente fortement — le solvant possédant un maximum de structuration à X voisin de 0,1 [([5]), ([6])] — celle-ci entraîne une forte augmentation de la viscosité — sa valeur double dans ce domaine —. Nous observons que les conductibilités diminuent d'un facteur 2 environ, la viscosité du solvant est donc le facteur prédominant dans ce domaine; le rayon des ions restant sensiblement constant.

Lorsque X passe de 0,1 à 0,25 environ, la structure tétraédrique du solvant se détruit pour former de longues chaînes tridimensionnelles hydro-alcooliques. La viscosité du solvant va donc augmenter, mais les interactions entre les molécules d'eau et d'éthanol seront moins fortes, l'ion sodium se solvate progressivement par l'éthanol en relation avec la basicité de ce solvant [l'éthanol étant plus basique que l'eau ([5]), ([7])] et son rayon va donc augmenter. La conductibilité de Na^+ diminue assez forte-

ment, ce qui entraîne la décroissance de celle de NaI, alors que la diminution de la conductibilité de I^- est beaucoup plus faible en accord avec la croissance de la viscosité.

Lorsque X est supérieur à 0,25, la viscosité du solvant décroît car la longueur des chaînes hydroalcooliques diminue, ce qui devrait entraîner une augmentation de la conductibilité. Nous pouvons d'ailleurs observer que celle de I^- est à peu près constante, la valeur croissante de la constante d'association expliquant cette faible variation. Par contre, la conduc-



tibilité de Na^+ décroît encore et passe par une valeur minimale à X voisin de 0,4 et impose à la conductibilité de NaI sa variation. Nous avons montré [8] que l'ion Na^+ doit être à peu près complètement solvaté par l'éthanol à partir d'une fraction molaire voisine de 0,4, en relation avec la basicité de l'éthanol et la stabilité des solvates cation-éthanol. Donc, lorsque X est supérieur à 0,4, la viscosité redevient le facteur dominant et nous pouvons observer la croissance des conductibilités de Na^+ et NaI.

Lorsque X est voisin de 0,65, toute structure organisée de l'eau disparaît [9]. Les molécules d'eau vont se fixer sur les chaînes alcooliques par liaison hydrogène, ce qui va conférer une plus grande basicité à ces molécules [5]. Il en résulte que l'ion I^- se solvate alors progressivement par l'éthanol. La dimension de l'ion iodure va donc augmenter et nous observons sur le graphe une diminution importante de sa conductibilité. Dans ce domaine ($0,65 < X < 1$), la constante d'association de NaI est assez forte ($50 < K_A < 80$), ceci explique la faible croissance de la conduc-

tibilité de Na^+ et l'influence prédominante de la conductibilité de l'ion I^- sur celle de NaI, en accord avec la faible variation de la constante diélectrique.

La conductibilité équivalente limite Λ_0 de NaI passe donc par une valeur maximale à X voisin de 0,65.

La présence des deux extremum sur la courbe de variation de la conductibilité équivalente limite — minimum à X voisin de 0,4 et maximum à X voisin de 0,65 — met en évidence la solvatation hétérosélective de NaI dans les solvants mixtes eau-éthanol en relation avec le caractère hydroorganique et la basicité de ces solvants.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) E. G. Baker, *Thèse*, Université de Brown, 1951; P. A. Laselle et J. G. Aston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3067.

(2) A. M. Shkodin, L. P. Sadovnichaya et V. A. Podolyanko, *Ukr. Khim. Zh.*, 35, 1969, p. 144; P. Beronius, G. Wikander et A. M. Wilsson, *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt-am-Main), 70, 1970, p. 52.

(3) M. le Professeur Raymond M. Fuoss nous a fait parvenir le « listing » de ce programme et le détail des équations théoriques utilisées.

Mme Rémy du Laboratoire de Calcul numérique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille nous a apporté son aide dans l'exploitation de ce programme.

(4) R. M. Fuoss et K. L. Hsia, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 57, 1967, p. 1550; R. M. Fuoss, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 18, 1968, p. 125; K. L. Hsia et R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3055.

(5) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1968, p. 1.

(6) G. Delesalle, *Thèse*, Lille, 1971.

(7) B. E. Conway, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17, 1966, p. 481.

(8) J. P. Demey, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1971.

(9) G. Tibor, *Magyar. Fiz. Folyoirat*, 7, 1959, p. 19; M. S. Sytilin, *Russ. J. Phys. Chem.*, 43, 1969, p. 888.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale II,
C.8, B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

MÉTALLURGIE. — *Étude de la fissuration sous contrainte d'un acier inoxydable austénitique du type* Cr 20 %-Ni 25 %, *avec additions de molybdène et de cuivre, en milieu sulfurique bouillant.* Note (*) de MM. **Claude Otter**, **Claude Mahieu** et **Henri Coriou**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie le comportement à la corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable austénitique du type Cr 20 %-Ni 25 % (Mo, Cu) en milieu sulfurique bouillant. On montre que la fissuration transgranulaire se produit dans une gamme restreinte de potentiels et n'est pas due à une fragilisation par l'hydrogène.

Les aciers du type Cr 20 %-Ni 25 %, avec additions de molybdène et de cuivre, sont renommés pour leur bonne résistance à la corrosion en milieu sulfurique. Toutefois, une fissuration transgranulaire sous contrainte

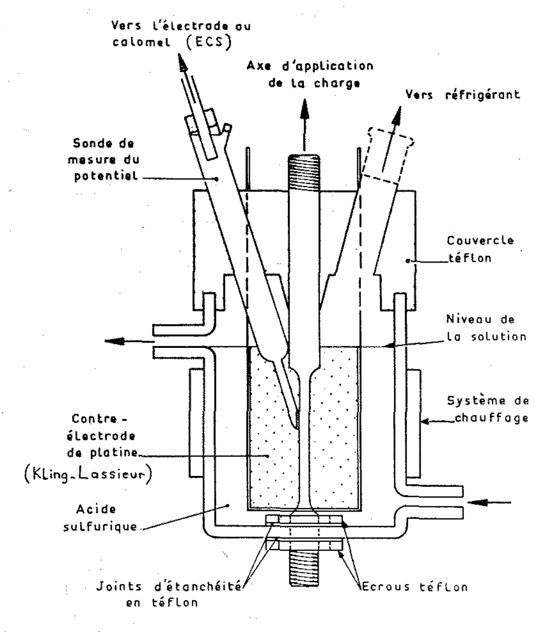


Fig. 1. — Schéma de la cellule pour essais de corrosion sous contrainte.

de ces aciers a déjà été observée [(1), (2)] dans des solutions sulfuriques 4 à 6 fois molaires à l'ébullition; certains auteurs (3) pensent qu'elle est vraisemblablement due à une fragilisation du métal par l'hydrogène résultant de l'attaque par la solution concentrée. Il a paru utile de préciser le phénomène de corrosion sous contrainte en étudiant, en particulier, son évolution en fonction de la polarisation de l'acier.

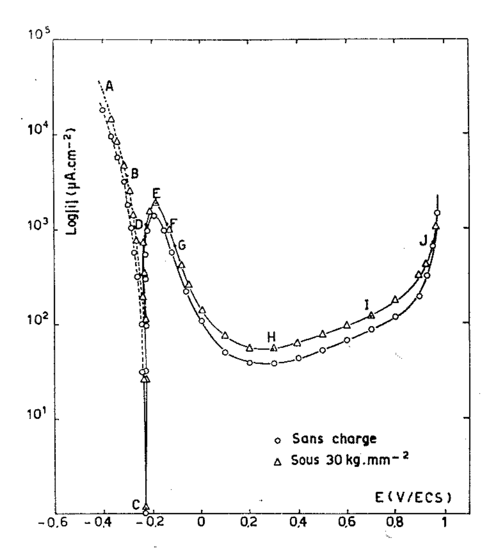


Fig. 2. — Courbes de polarisation de l'acier 25/20 (Mo, Cu) dans l'acide sulfurique 8 N à la température d'ébullition.

Le tableau donne la composition de l'acier expérimenté, les teneurs étant exprimées en pour-cent.

TABLEAU

Cr	Ni	Mo	Cu	C	N	Si	P	S	Fe
19,8	23,7	4,45	1,72	0,015	0,036	0,86	0,013	0,01	Reste

On usine cet acier sous forme d'éprouvettes de traction (Ø = 3,2 mm) auxquelles on fait subir un recuit à 1150°C, durant 15 mn, suivi d'une trempe à l'eau. Les éprouvettes sont ensuite décapées dans un bain nitro-fluorhydrique, afin d'éliminer la légère oxydation provenant du traitement thermique. La mise sous contrainte s'effectue par traction dans une cellule représentée schématiquement par la figure 1.

L'acier a les caractéristiques mécaniques suivantes, mesurées à 100°C :
— limite élastique $E_{0,2} = 18{,}8$ kg.mm^{-2};
— charge de rupture = 56,2 kg.mm^{-2}.

On applique aux éprouvettes une contrainte par traction de 30 kg.mm^{-2}. Le milieu est une solution d'acide sulfurique 8 N, à la température d'ébullition (109°C). Les essais, sauf dans le cas de rupture de l'éprouvette, sont poursuivis jusqu'à 500 h. On a vérifié que, pour cette durée d'essai, le fluage s'avérait pratiquement négligeable.

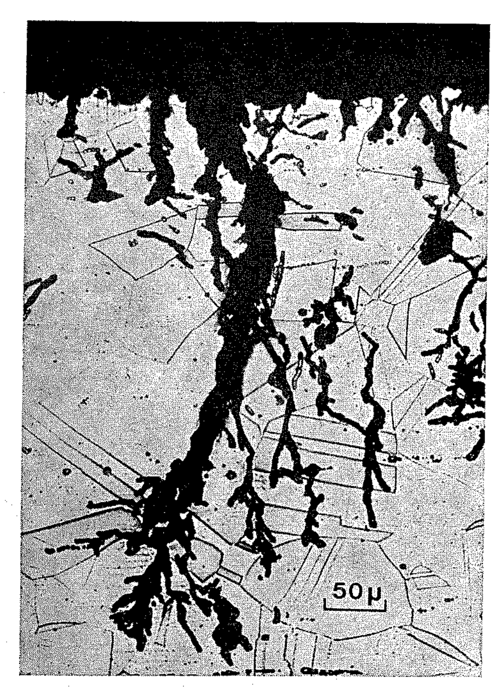


Fig. 3. — Aspect des fissures transgranulaires obtenues après 24 h à — 230 mV/ECS dans l'acide sulfurique 8 N bouillant.
Contrainte : 30 kg.mm^{-2} (traction).

On effectue les essais de polarisation aux potentiels suivants définis à $\pm$ 2 mV près (points A à J de la figure 2) :

A = — 400 mV/ECS : dégagement intense d'hydrogène;
B = — 300 » : début du dégagement d'hydrogène;
C = — 230 » (potentiel d'équilibre);
D = — 210 » : partie ascendante du pic d'activité;
E = — 190 » : maximum du pic d'activité;
F = — 120 » : partie descendante du pic d'activité, le point F étant symétrique du point D par rapport à l'axe passant par E;
G = — 100 » : partie descendante du pic d'activité;
H = + 300 » : palier de la zone de passivité;
I = + 700 » : palier de la zone de passivité;
J = + 900 » : zone de transpassivité.

Une *fissuration transgranulaire sous contrainte* n'a été observée qu'aux points C, correspondant au potentiel d'équilibre, et D dans la partie ascendante du pic d'activité. Cette fissuration, dont la figure 3 montre l'aspect, se produit dès 24 h d'essai et conduit à une rupture complète des éprouvettes.

Aucune rupture n'a été constatée, après 500 h d'essai, sur les éprouvettes polarisées respectivement aux potentiels des points A, B, G, H et I. Les examens micrographiques ont confirmé l'absence de fissuration de l'alliage. Ainsi, on met, en particulier, en évidence qu'une polarisation cathodique de l'acier, même en présence d'un dégagement intense d'hydrogène ne conduit pas à une fissuration de l'acier. Le phénomène de fissuration sous contrainte en milieu sulfurique n'est donc pas dû à une fragilisation par l'hydrogène.

Les éprouvettes expérimentées dans les conditions correspondant aux points E et F ne montrent qu'une corrosion généralisée. Leur rupture intervient avant 500 h, mais elle résulte dans ce cas d'une simple diminution de leur section. A signaler également que la perte de métal par dissolution se révèle pratiquement la même aux points D et F, or une fissuration est observée en D et non en F.

Au point J, dans la zone de transpassivité, la corrosion généralisée s'accompagne d'une corrosion intergranulaire intense provoquant la rupture de l'éprouvette, également par suite d'une diminution de la section.

En conclusion, la fissuration transgranulaire sous contrainte d'un acier du type Cr 20 %-Ni 25 %, avec additions de molybdène et de cuivre, en milieu sulfurique à l'ébullition, ne provient pas d'une fragilisation par l'hydrogène. Le phénomène n'apparaît que dans une zone restreinte de potentiels, essentiellement au potentiel d'équilibre et dans la partie ascendante du pic d'activité.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) I. Glass et H. Graffen, *Werkstoffe und Korrosion*, 79, 1964.

(2) C. Otter, *Thèse*, C. N. A. M., 1969.

(3) J. Hochmann et J. Colombier, *Aciers inoxydables, aciers réfractaires*, Dunod, Paris, 1965, p. 204.

Commissariat à l'Énergie Atomique,
Service d'Étude
de la Corrosion et d'Électrochimie,
Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses,
92-Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Application de l'analyse thermique différentielle à la mise en évidence des dépôts d'austénite, de cémentite et de graphite au cours de la solidification d'alliages* Fe-C, Fe-C-Cr *et* Fe-C-Si *de type fonte.* Note (*) de MM. **Bernard Vigneron** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

On place côte à côte, dans un four sous vide à résistance de molybdène ou de tungstène, deux creusets dont l'un contient le métal dont on veut étudier la solidification et l'autre un alliage témoin liquide. La formation de graphite primaire a pu être mise ainsi en évidence.

Dans un four à résistance de molybdène ou de tungstène fonctionnant sous un vide d'environ 10^{-4} Torr, nous avons placé côte à côte deux creusets réfractaires à base de silicate d'alumine, d'une contenance de 2 cm^3. Ces creusets sont supportés par des tubes minces d'alumine servant de passage aux couples thermoélectriques Pt/Pt Rh. 10 % dont les soudures, placées aux centres des creusets, sont protégées par un revêtement très mince d'alumine formé par projection d'une poudre très fine au chalumeau oxyacétylénique. Nous n'avons constaté aucune attaque du creuset ou du platine du thermoélément. On place le métal dans un creuset et un témoin dans l'autre. Ce témoin doit rester liquide pendant toute la solidification du métal et présenter une tension de vapeur négligeable. Nous avons choisi l'alliage eutectique NiSi à 38 % Si dont le point de fusion est à 968°C. Nous enregistrons à la fois la courbe température (θ) temps (t) à l'aide d'un enregistreur de type X — t et la courbe différentielle $\Delta\theta$ — θ à l'aide d'un enregistreur de type X — Y. $\Delta\theta$ désigne la différence de température entre l'échantillon et le témoin. La vitesse de refroidissement est de 325°C/mn entre 1300 et 1200°C.

La figure 1 représente les différentes courbes que nous avons obtenues.

On voit que la solidification du témoin, qui se traduit par un phénomène thermique très important, ne se superpose en aucun cas à celle de l'échantillon étudié.

Le dépôt d'austénite dans un alliage binaire Fe-C hypoeutectique et le dépôt de cémentite dans un alliage ternaire Fe-C-Cr hypereutectique sont mis en évidence de façon plus nette sur les courbes différentielles que sur les courbes d'analyse thermique simple (*fig.* 1 A et 1 B). D'autre part, le dépôt de graphite primaire dans un alliage ternaire Fe-C-Si hypereutectique apparaît seulement sur la courbe différentielle (*fig.* 1 C).

Nous avons tenu à montrer de façon aussi simple que possible que l'anomalie de la courbe différentielle de la figure 1 C correspond effectivement au dépôt de graphite primaire en effectuant une expérience dans

laquelle nous avons placé le même échantillon d'alliage Fe-C à 4,6 % C [1] dans les deux creusets. Dans l'un, le couple est placé au fond du creuset, et dans l'autre au voisinage de la surface. Nous obtenons ainsi une anomalie très nette à 1280°C. Or, l'examen de la surface du métal en fusion révèle

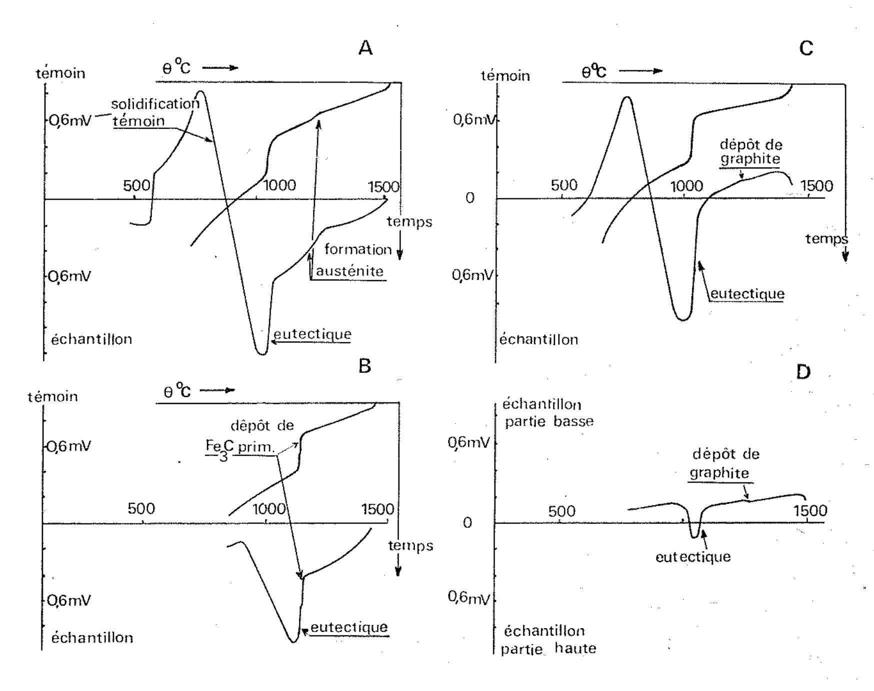


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermique simple. En analyse thermique différentielle, lorsque la courbe descend, l'échantillon se refroidit moins vite que le témoin. Pour la courbe 1D c'est la partie basse de l'échantillon qui est considérée comme témoin.

Fig. 1 A : Alliage binaire Fe-C hypoeutectique à 4,09 % C [1]. Témoin alliage NiSi de composition eutectique fondant à 968°C. Dépôt d'austénite.

Fig. 1 B : Alliage ternaire Fe-C-Cr hypereutectique à 4,76 % C et 1 % Cr. Même témoin Dépôt de cémentie primaire.

Fig. 1 C : Alliage ternaire Fe-C-Si hypereutectique d'après Schürmann et Hirch [2] à 4, 09 % et 2,3 % Si [1]. Même témoin. Dépôt de graphite primaire. L'anomalie correspondante n'est perceptible que sur la courbe différentielle.

Fig. 1 D : Alliage binaire Fe-C hypereutectique à 4,6 % [1]. Dépôt de graphite primaire puis dépôt de l'eutectique.

un rassemblement de particules de graphite qui apparaissent en clair sur le fond de métal liquide. L'observation micrographique, après refroidissement jusqu'à la température ambiante, confirme que la majeure partie du graphite primaire s'est rassemblée dans la région supérieure du bain. A la base on n'observe que du graphite eutectique. L'anomalie de la figure 1 D

s'explique donc par la précipitation de graphite primaire dans la partie supérieure du liquide. D'autre part, l'importante anomalie située vers 1050°C est due au fait que la partie basse du liquide contient pratiquement l'eutectique seul alors que la partie supérieure, riche, en graphite primaire en contient beaucoup moins. Cette ségrégation du graphite explique les difficultés que l'on rencontre habituellement pour préparer des fontes hypereutectiques.

TABLEAU

Influence de la composition d'alliages binaires Fe-C *et ternaires* Fe-C-Si *liquides sur la température de dépôt du graphite primaire.*

Vitesse de refroidissement du métal liquide : 325°C/mn entre 1300 et 1200°C.

Composition	Température initiale	Formation du graphite primaire
FeC 4,6 %	1450	1280
FeC 5,1 %	1520	1430
FeC 4,09 %-Si 2 %	1495	1165
FeC 4,09 %-Si 2,3 %	1420	1290
FeC 4,09 %-Si 3,2 %	1450	1310
FeC 3,56 %-Si 4,95 %	1490	1375

Nous sommes cependant parvenus à en faire qui se solidifient dans le système labile en ajoutant du chrome, agent stabilisateur de la cémentite. L'alliage hypereutectique dont la courbe de refroidissement est représentée sur la figure 1 B contient 1 % de chrome. Comme tous les autres alliages il a subi un refroidissement de 325°C/mn entre 1300 et 1200°C.

Le tableau donne les températures de formation du graphite primaire pour quelques alliages binaires Fe-C et ternaires Fe-C-Si hypereutectiques. On doit noter que, dans le cas des alliages Fe-C, la courbe classique du diagramme stable semble respectée. Nous montrerons dans une prochaine Note qu'il n'en va pas de même dans le cas du diagramme labile.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) Les analyses chimiques ont été effectuées au Centre de Recherches de Pont-à-Mousson.

(2) SCHÜRMANN et HIRSCH, *Geisserei Tech Wiss Beihefte*, 18, Jahrgang, 1966, *Heft I.*

Laboratoire de Métallurgie de l'E.N.S.M.I.M. associé au C. N. R. S. sous le n° 159 *parc de Saurupt,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*

MÉTALLURGIE. — *Observation et mesure par microscopie optique du phénomène d'électromigration du joint de grain de type quelconque dans les bicristaux d'aluminium* (99,995 %). Note (*) de MM. **Jean-Claude Pieri**, **Jacques Bagnol** et Mme **Élyane Berger**, transmise par M. Georges Chaudron.

En présence d'un champ électrique continu de forte intensité appliqué à un échantillon bicristallin d'aluminium, on observe par microscopie optique une migration du joint de grain. Le but de cette étude est de rendre compte des expériences effectuées sur des joints de grain de type quelconque en prenant comme paramètre la température.

Le phénomène d'électromigration du joint de grain de type quelconque a été étudié initialement par microscopie optique sur le cuivre polycristallin près du point de fusion ([1]). Dans nos expériences, les échantillons bicristallins d'aluminium en forme d'éprouvette de traction sont traversés par un courant électrique continu de forte densité (60 A/mm^2), ce qui entraîne un échauffement des échantillons par effet Joule permettant d'opérer à température relativement élevée. Ces échantillons présentent un joint transversal normal à la direction du passage du courant électrique : leur préparation est différente de celle utilisée habituellement pour la réalisation de bicristaux à joint longitudinal ([2]), elle fait appel à la méthode de Fujiwara ([3]) appliquée sans correction d'orientation, ce qui conduit en général à des joints de grain à forte désorientation. Cette désorientation est déterminée par superposition des projections stéréographiques des clichés de Laüe de chaque grain ([2]).

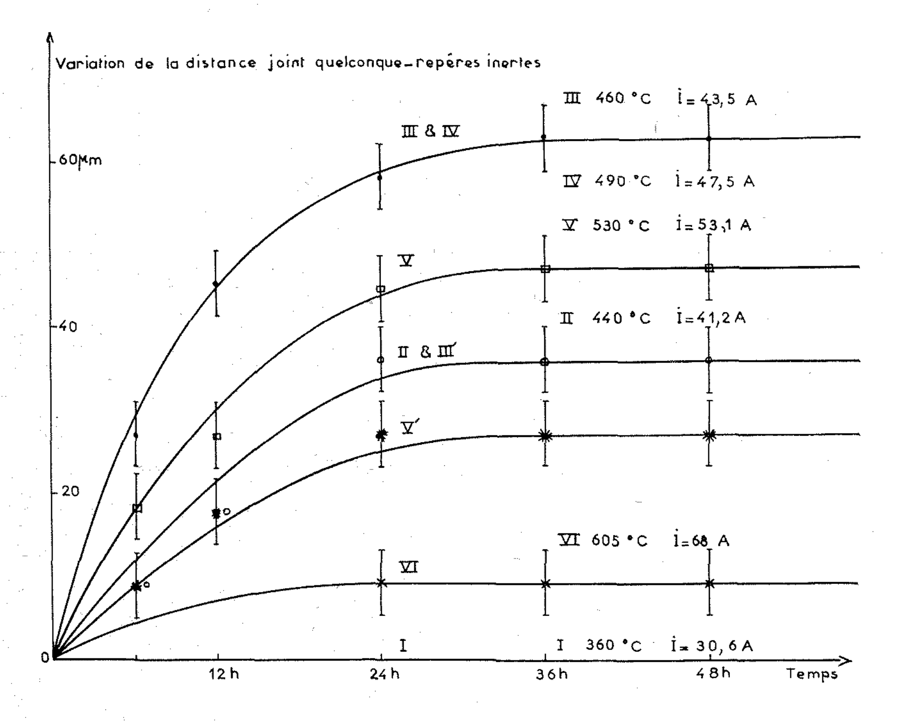
L'observation du mouvement éventuel du joint de grain est effectuée sous vide primaire au moyen d'un microfour monté sur la platine d'un microscope métallographique. La méthode et le dispositif de chauffage sont analogues à ceux que nous avons mis au point et utilisé dans des expériences antérieures d'électromigration ([4]).

Avant l'introduction dans le microfour, les échantillons bicristallins subissent un polissage électrolytique et une attaque chimique la plus légère possible afin de faire apparaître la trace du joint de grain. Le déplacement est observé par la technique d'éclairage en fond noir et au moyen d'un oculaire micrométrique 8 X; il est mesuré par rapport à deux marques superficielles inertes (référentiel mobile R) tracées par électro-érosion au moyen d'une pointe de part et d'autre du joint. Ces repères distants l'un de l'autre de 0,6 mm environ, subissent le phénomène d'électromigration simple. Les mesures sont donc réalisées dans le référentiel mobile R ([5]) lié au réseau, elles traduisent pour le joint la différence entre le phénomène propre au joint et le phénomène d'électromigration simple.

a. En règle générale, les joints de grain du type quelconque sont peu sollicités par le champ électrique, cependant, des expériences réalisées, il se dégage que :

— la migration du joint par rapport aux repères inertes s'effectue de la cathode (—) vers l'anode (+) ;

— le déplacement se produit principalement en début de l'application du champ électrique continu (90 % du déplacement total est prati-



quement atteint au bout de 24 h de recuit), ensuite il se produit le phénomène d'ancrage dû à la tension superficielle du joint;

— la précision de nos pointés ne permet pas de mettre en évidence l'influence du type de joint sur l'amplitude du mouvement, par suite le seul paramètre de notre étude sera la température.

Les variations de la distance joint quelconque-repère inerte sont données sur la figure, en fonction du temps pour différentes températures.

b. Une étude du phénomène d'électromigration des repères sur un échantillon monocristallin de même forme a montré que l'amplitude du mouvement des repères n'atteint l'importance du phénomène observé pour le joint de grain qu'à partir de la température de 590°C, de sorte que jusqu'à cette température on peut dire que le mouvement de migra-

tion du joint de grain par rapport aux repères (référentiel mobile R) ([5]) est identique au mouvement de migration du joint par rapport aux électrodes (référentiel fixe R_0). Par contre, pour la température de 605°C, les courbes donnant le déplacement du joint par rapport aux deux référentiels (R) et (R_0) sont différentes, le phénomène d'électromigration simple devenant de l'importance de celui du joint; au bout de 24 h de recuit, il apparaît un renversement du sens de migration du joint dans le référentiel R_0.

c. L'influence du polissage électrolytique a été étudié sur le mouvement du joint (courbe III de la figure) à la température de 460°C : après polissage électrolytique, attaque chimique et conservation des polarités et de la densité du courant, l'électromigration du joint reprend dans le même sens; cependant l'amplitude du mouvement de migration avant l'ancrage est réduite (courbe III′ de la figure).

L'influence du sens du courant sur le mouvement du joint a été étudiée à la température de 530°C (courbe V de la figure) : après polissage électrolytique, attaque chimique et inversion des polarités pour la même densité de courant, l'électromigration reprend en sens inverse, mais l'amplitude du mouvement de migration avant l'ancrage est réduite (courbe V′ de la figure).

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) G. Lormand, Ch. Eyraud et J. C. Rouais, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1291.
([2]) C. Goux, *Thèse d'État*, Paris, 1966, p. 12.
([3]) T. Fujiwara, *Journal of Science*, Hiroshima University, A 9, 1939, p. 227.
([4]) J. Bagnol, E. Berger et J. C. Pieri, *Métaux-Corrosion-Industrie*, 543, 1970, p. 422.
([5]) Nguyen Van Doan, *Thèse d'État*, Paris, 1970, p. 25.

Laboratoire
de Physique des Métaux,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
4, place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du composé* $CaCl_2$, $2CH_3OH$. Note (*) de Mmes **Hélène Gillier-Pandraud** et **Michèle Philoche-Levisalles**, présentée par M. Paul Bastien.

La structure du solvate $CaCl_2$, 2 CH_3OH déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux confirme le mode de coordination en chaîne d'octaèdres à arêtes communes dans le cas de deux molécules de coordinat.

Le solvate de formule $CaCl_2$, 2 CH_3OH a été préparé par évaporation en atmosphère anhydre et dans une étuve à 60°C de solutions de chlorure de calcium dans le méthanol.

Les cristaux se présentent sous la forme de fines aiguilles transparentes très hygroscopiques et efflorescentes.

Les caractéristiques ont été déterminées à l'aide des méthodes de cristal tournant et de Weissenberg; l'examen des diagrammes montre que la maille est monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 19,06 \pm 0,04 \text{ Å}, \quad b = 4,06 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 12,00 \pm 0,03 \text{ Å};$$
$$\beta = 124 \pm 0,5^\circ, \quad V = 770 \pm 4 \text{ Å}^3.$$

Les lois d'extinction observées caractérisent les deux groupes spatiaux C*c* ou bien C 2/*c*.

La valeur théorique de la densité calculée pour quatre molécules par maille ($d = 1,50$ g.cm^{-3}) n'a pas été confirmée expérimentalement étant donné la grande instabilité de ce composé.

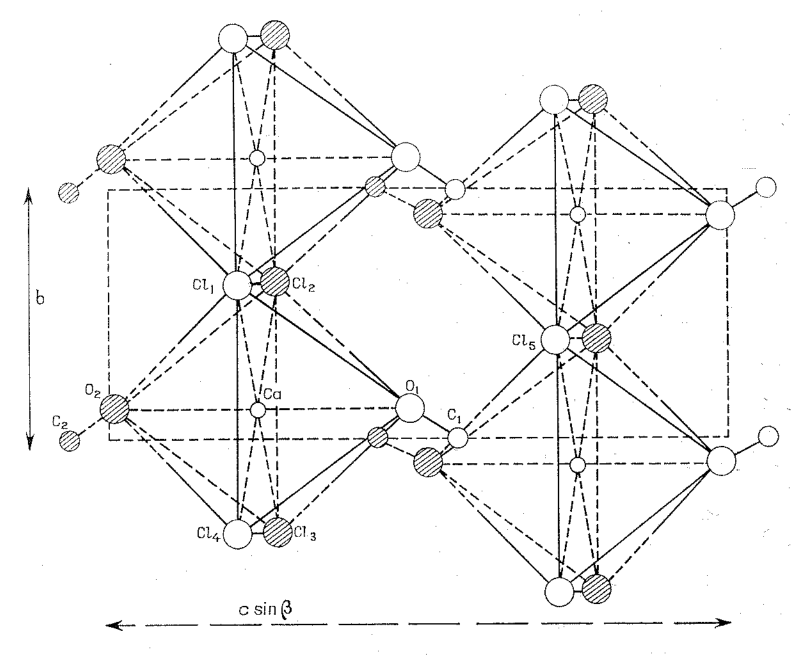
Tableau I

	x	*y*	*z*	B
Ca	0	0,104	0,250	0,32
	–	0,003	–	0,03
Cl	0,087	0,602	0,232	0,76
	0,003	0,003	0,003	0,07
O	0,096	0,125	0,484	1,62
	0,008	0,008	0,008	0,13
C	0,181	0,010	0,565	2,81
	0,016	0,016	0,016	0,24

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd : l'étude de la fonction de Patterson nous a permis de déterminer le groupe spatial : C 2/*c*. Les atomes de calcium (position particulière 4 *e*) et de chlore ont été localisés par l'interprétation de la projection *x*O*z* de la fonction de Patterson et de projections généralisées de celle-ci.

Les calculs de densité électronique et de projections généralisées nous ont permis de déterminer les coordonnées des atomes d'oxygène et de carbone.

Les coordonnées atomiques, le coefficient d'agitation thermique des atomes supposés isotropes et les coefficients de remise à l'échelle absolue



Cercles noirs : atomes ou $x < 0$ et $x > \frac{a}{2}$. Cercles blancs : atomes ou $0 < x < \frac{a}{2}$.

Projection sur le plan perpendiculaire à $\vec{a}$.

(Seuls ont été projetées pour éviter de surcharger la figure, les chaînes d'octaèdres ou $x = 0$ pour le calcium.)

des facteurs de structure ont été affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme Busing et Lévy ([1]). Le coefficient de reliabilité est légèrement inférieur à 0,10 au dernier cycle.

Le tableau I donne les valeurs des coordonnées atomiques exprimées en fraction de bord de maille, les coefficients d'agitation thermique des atomes (Å^2) et les écarts types correspondants.

Les principales distances interatomiques et les angles de valence sont reportés au tableau II.

La figure représente la projection de la structure sur le plan perpendiculaire à $\vec{a}$.

TABLEAU II

Liaison	Distance (Å)	Angles (°)	
Ca—Cl	2,75	Cl_1 Ca Cl_2	85
Cl—O_1	3,52		
Cl—O_2	3,61	O_1 Cl_1 O_2	82
Ca—O	2,35		
O—C	1,42	O_1 Ca Cl_1	89
Ca—C	3,61	Ca O_1 C_1	129
Cl_1—Cl_4	4,02		
Cl_1—Cl_2	3,72	Ca O_1 Cl_5	134
O_1—Cl_5	3,17		

(La nomenclature des atomes est celle de la figure.)

Le calcium est au centre d'un octaèdre dont quatre atomes de chlore et deux atomes d'oxygène des molécules de méthanol occupent les sommets. Les octaèdres sont reliés par une arête commune aux extrémités de laquelle sont les atomes de chlore, les molécules de méthanol occupant par leur atome d'oxygène les sommets libres de l'octaèdre situés en position *trans* l'un par rapport à l'autre. Ils forment ainsi des chaînes polymères parallèles.

Ce mode d'enchaînement permet de rapprocher cette structure de celle du solvate $HgCl_2$, 2 CH_3OH [2] qui ne lui est cependant pas isomorphe. Cette structure fait partie d'une étude générale sur les solvates que forment les halogénures de calcium avec le méthanol. Nous avons déjà déterminé la structure cristalline du composé $CaCl_2$, 4CH_3OH [3] et nous poursuivons actuellement l'étude des solvates des autres halogénures de calcium avec le méthanol.

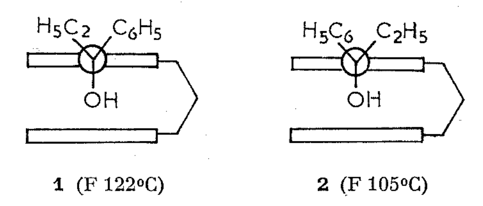
(*) Séance du 13 septembre 1971.
(1) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, O. R. X. L. S. 59-437.
(2) H. BRUSSET et F. MADAULE-AUBRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3121.
(3) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et M. PHILOCHE-LEVISALLES, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 579.

Laboratoire de Recherche de Chimie systématique,
24, *rue Lhomond,* 75-*Paris,* 5e
et
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure du triméthylène-2.1′ (α-phényl α-hydroxypropyl)-1 ferrocène.* Note (*) de MM. **Claude Lecomte, Yves Dusausoy, Claude Moise, Jean Protas** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé monoclinique, de groupe d'espace P $2_1/n$, a les paramètres suivants : $a = 11{,}47$ Å, $b = 13{,}34$ Å, $c = 11{,}50$ Å, $\beta = 97°45'$. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les 998 réflexions indépendantes de diffraction ont été enregistrées sur diffractomètre automatique. Le facteur résiduel est de 0,084. La structure obtenue vérifie les hypothèses avancées à partir de données spectroscopiques. Elle montre que le plan du groupe phényle est sensiblement perpendiculaire aux plans des deux noyaux cyclopentadiéniques.

Par action du bromure de phénylmagnésium sur le triméthylène-2.1′ propionyl-1 ferrocène racémique, on obtient deux alcools diastéréoisomères racémiques ($C_{22}H_{24}FeO$) : F 122°C (prépondérant) (**1**) et F 105°C (minoritaire) (**2**).



1 (F 122°C) **2** (F 105°C)

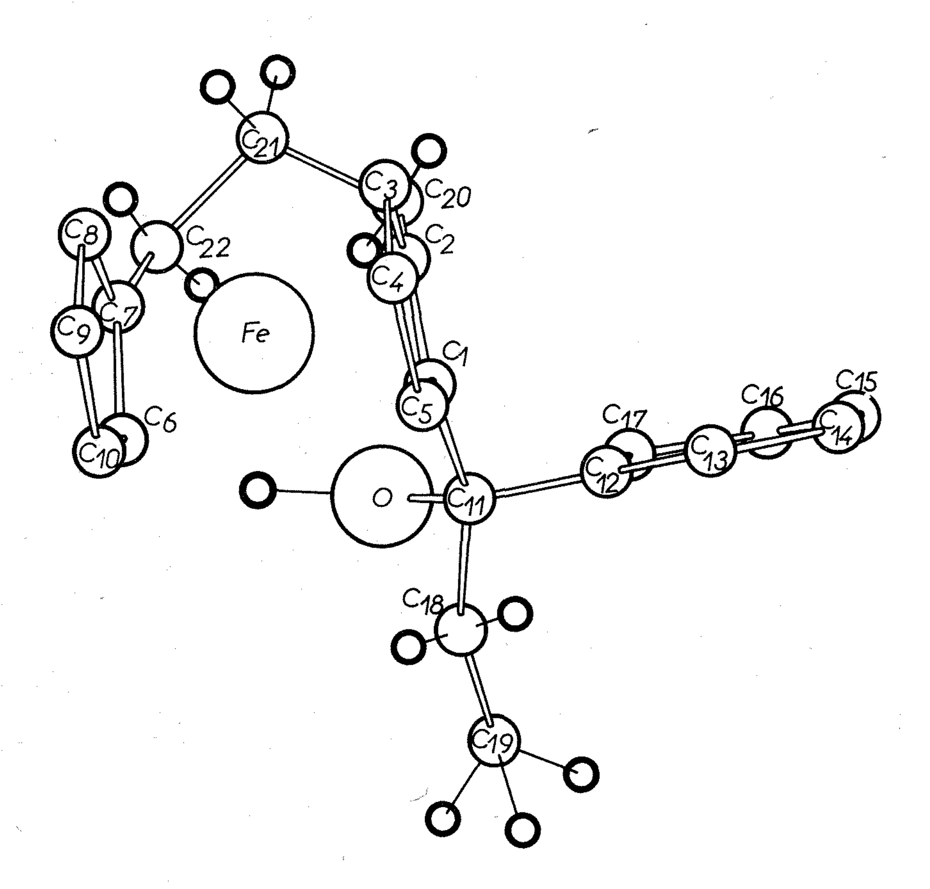
La détermination des configurations relatives des deux éléments chiraux de ces alcools est indispensable pour établir les règles d'induction asymétrique propres à l'inducteur triméthylène qui relie les deux cycles.

Les données spectroscopiques permettent de proposer les configurations les plus vraisemblables.

Pour les deux alcools isolés on observe, en effet, une bande infrarouge caractéristique d'une liaison H...Fe (3 565 et 3 577 cm^{-1} pour F 122°C et 3 560 cm^{-1} pour F 105°C). Cette caractéristique impose une conformation privilégiée à chacun des deux alcools.

Au départ de cette conformation, la discussion des données RMN suggère les configurations relatives. En effet, pour l'alcool minoritaire (F 105°C), on observe un blindage sensible de l'un des protons ferrocéniques. Ce blindage n'apparaît pas pour l'autre alcool. Il doit être attribué à l'effet d'anisotropie du groupe phényle. Seules les configurations relatives **1** et **2** semblent compatibles avec ces données.

Toutefois les seuls critères spectroscopiques semblent insuffisants pour conclure avec certitude. Il est en particulier curieux de noter que l'effet d'anisotropie du groupe phényle sur certains protons du groupe triméthylène n'apparaît pas nettement sur le composé 1.



Seule une étude cristallographique pouvait établir avec certitude les configurations relatives recherchées. Cette étude permet, en outre, d'établir la conformation globale de la molécule et en particulier l'orientation du groupe phényle par rapport au squelette ferrocénique. Ce dernier aspect structural n'a jamais été étudié à notre connaissance.

L'analyse cristallographique a été faite sur la forme racémique de l'alcool F 122°C.

Ce complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/n$ (n° 14 des *Tables internationales*), avec les caracté-

ristiques suivantes : $a = 11{,}47$ Å, $b = 13{,}34$ Å, $c = 11{,}50$ Å, $\beta = 97°45'$, $V = 1744$ Å^3, $d_{calc} = 1{,}38$, $Z = 4$.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique avec le rayonnement K_α du cuivre; 998 réflexions sur 2100 satisfont au critère statistique $\sigma(I)/I < 0{,}20$. Elles ont été retenues pour

TABLEAU

	x	$10^5 \sigma x$	y	$10^5 \sigma y$	z	$10^5 \sigma z$	B (Å^2)	σB
Fe..........	0,09130	19	0,17711	18	0,16193	21	3,860	0,016
C_1..........	—0,06576	121	0,12260	113	0,19365	118	3,062	0,129
C_2..........	—0,05298	131	0,22561	121	0,22624	111	3,670	0,129
C_3..........	—0,04072	143	0,28610	121	0,12214	183	4,520	0,132
C_4..........	—0,03997	144	0,21050	115	0,02947	123	3,831	0,127
C_5..........	—0,05776	113	0,11055	109	0,07161	122	3,030	0,128
C_6..........	0,22338	171	0,10377	153	0,27947	150	5,274	0,124
C_7..........	0,21422	180	0,20676	164	0,30456	172	5,801	0,132
C_8..........	0,23940	180	0,26753	176	0,20535	166	6,396	0,127
C_9..........	0,25419	181	0,19174	163	0,11480	220	6,212	0,125
C_{10}..........	0,24495	172	0,09387	155	0,14914	214	5,850	0,125
C_{11}..........	—0,09153	108	0,03436	126	0,27126	108	3,539	0,127
C_{12}..........	—0,21726	138	0,04519	126	0,30219	123	3,777	0,128
C_{13}..........	—0,31237	140	0,05453	127	0,20534	117	3,929	0,136
C_{14}..........	—0,43140	146	0,06541	139	0,22065	133	4,715	0,128
C_{15}..........	—0,45007	163	0,07118	142	0,34555	210	5,579	0,129
C_{16}..........	—0,36559	159	0,06522	129	0,43527	155	4,848	0,129
C_{17}..........	—0,24234	141	0,05517	116	0,41721	152	3,877	0,131
C_{18}..........	—0,07487	149	—0,06721	148	0,21026	141	5,183	0,133
C_{19}..........	—0,09689	155	—0,15580	149	0,29492	169	5,869	0,130
C_{20}..........	—0,05217	173	0,27210	154	0,34912	208	5,178	0,127
C_{21}..........	0,07052	183	0,32832	167	0,39576	232	6,449	0,122
C_{22}..........	0,17483	213	0,25261	196	0,41954	269	7,751	0,125
O..........	—0,01384	95	0,04225	77	0,38280	107	4,235	0,089

la détermination de la structure après correction des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

Des sections de la fonction de Patterson ont permis de déterminer les coordonnées de l'atome de fer. Celles-ci affinées par méthode de moindres carrés conduisent à un facteur résiduel $R = 0{,}41$. Des sections de la densité électronique font apparaître les deux restes cyclopentadiéniques; le facteur résiduel est alors de 0,33. Il est ensuite possible de résoudre le reste de la molécule.

L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit à un facteur $R = 0{,}084$. Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome.

La conformation et la configuration de la molécule sont représentées sur la figure. Les deux cycles cyclopentadiène forment un angle de 171°. L'oxygène de la fonction OH est en position *endo*, le noyau benzénique est en position *exo* et sensiblement perpendiculaire aux plans des deux cycles du squelette ferrocénique; les carbones du groupe éthyle se situent approximativement dans le plan du cycle supérieur.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

C. L., Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Université de Nancy I,
94, *avenue de-Lattre-de-Tassigny,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle;*

C. M. et J. T. :
Laboratoire de Chimie organique générale, associé au C. N. R. S.,
6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon, Côte-d'Or.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de l'iodo-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier**, **Christian Hauw**, Mme **Jany Housty** et M. **Max Schvoerer**, présentée par M. Jean Wyart.

Les structures cristallines des quinones chlorées ou bromées, particulièrement celles des naphtoquinones-1.4, manifestent le plus souvent des liaisons intermoléculaires entre atome d'halogène et groupement carbonyle [1].

Ces liaisons sont caractérisées par une géométrie « invariable » très semblable à celle de la liaison hydrogène : angle $\widehat{CX\ldots O} \simeq 180^{\circ}$, distance $X\ldots O <$ somme des rayons de Van der Waals des atomes X et O. Leur nature est avant tout un transfert de charge entre atome d'oxygène « donneur » et atome d'halogène « accepteur ».

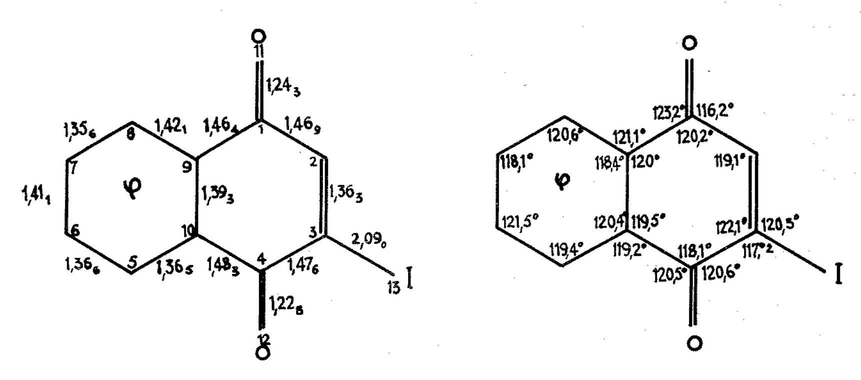


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques.

Ce caractère accepteur de l'halogène conditionne, semble-t-il, la force de la liaison : c'est ainsi que l'alignement C—X...O est plus marqué, la distance X—O est relativement plus courte si l'halogène est un atome de brome que s'il est un atome de chlore. L'étude du dérivé quinonique iodo permet de compléter les observations faites à partir des dérivés bromés et chlorés.

Les monocristaux de iodo-3 naphtoquinone-1.4 utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus par évaporation lente d'une solution acétique; ils sont de symétrie monoclinique.

Les paramètres de maille sont :

$$
\begin{aligned}
a &= 14{,}071 \pm 0{,}002\ \text{Å}, \\
b &= 4{,}234 \pm 0{,}002\ \text{Å}, \\
c &= 16{,}050 \pm 0{,}002\ \text{Å}, \\
\beta &= 106^{\circ},05 \pm 0{,}05.
\end{aligned}
$$

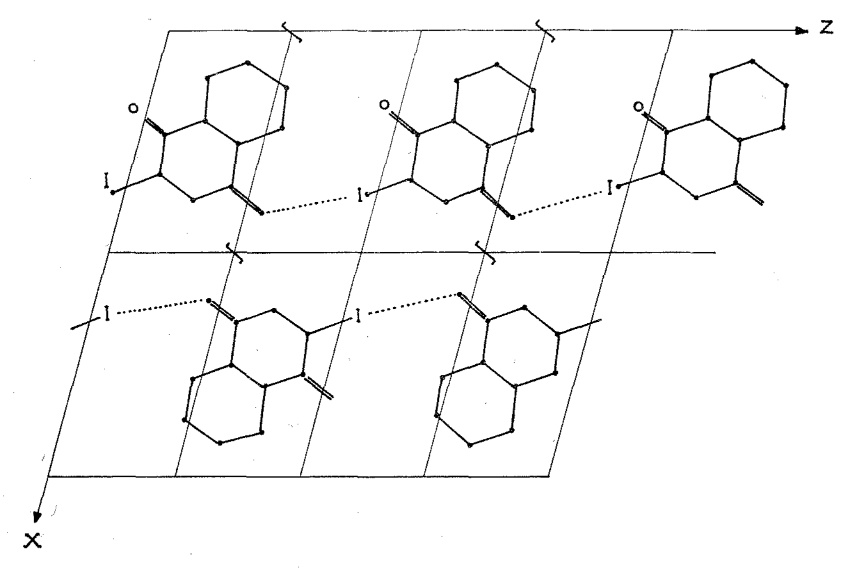


Fig. 2. — Projection (010) de la structure d'iodo-3 naphtoquinone-1.4.

Quatre molécules sont présentes dans cette maille de symétrie P $2_1/c$. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens. Les paramètres de position et d'agitation thermique correspondant à un facteur de reliabilité de 0,09 sont les suivants :

TABLEAU

	x	y	z	β_{11} ($\times 10^4$)	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1)......	0,3406	—0,0632	0,7153	60	1033	38	—20	06	138
C (2)......	0,3758	0,0854	0,6467	62	923	50	—28	14	33
C (3)......	0,3128	0,1120	0,5655	54	642	49	—48	22	— 05
C (4)......	0,2103	—0,0069	0,5436	56	1092	39	—55	11	48
C (5)......	0,0832	—0,2880	0,5934	58	793	68	—68	40	— 19
C (6)......	0,0512	—0,4318	0,6570	79	1054	77	—74	58	— 05
C (7)......	0,1137	—0,4710	0,7420	81	972	73	—48	67	23
C (8)......	0,2068	—0,3532	0,7602	92	822	56	—10	49	75
C (9)......	0,2409	—0,1971	0,6955	63	764	39	26	28	121
C (10)......	0,1768	—0,1687	0,6125	49	673	44	—26	17	63
O (11).....	0,3999	—0,0695	0,7888	71	1577	44	—44	— 2	133
O (12).....	0,1542	0,0275	0,4706	60	1680	41	88	—10	— 12
I (13)......	0,3588	0,3307	0,4665	89	944	57	— 8	46	—110

Du point de vue de la conformation, la molécule présente des longueurs et des angles de liaisons très comparables à ceux de la molécule bromée [2]. L'enchaînement quinonique montre un allongement des

longueurs de la liaison carbonyle C (1)—O (11) = $1{,}24_3$ Å et de la double liaison C (2)—C (3) = $1{,}36_3$ Å et un raccourcissement de la liaison C (3)—C (4) = $1{,}47_6$ Å. Cette observation traduisant une certaine délocalisation des liaisons pourrait être en rapport avec l'existence d'une forte interaction iode-oxygène.

Nous mettons en évidence, en effet, pour cette liaison la géométrie suivante :

angle	$\widehat{\mathrm{C—I...O}}$	168°,30
distance	I...O	3,21 Å (somme des rayons de Van der Waals : 3,54 Å)

Ces valeurs montrent que l'interaction iode-oxygène est plus énergétique encore que la liaison brome-oxygène :

$\widehat{\mathrm{C—Br...O}}$ = 170°
Br...O = 3,11 Å (somme des rayons de Van der Waals : 3,35 Å)

Cette observation est confirmée par une étude comparée faite parallèlement en spectroscopie d'absorption infrarouge [1].

(*) Séance du 4 octobre 1971.

[1] J. Gaultier, C. Hauw et M. Schvoerer, *La liaison intermoléculaire oxygène-halogène en série quinonique* (*Acta Crystallographica*, sous presse).

[2] J. Gaultier et C. Hauw, *Acta Crystallographica*, 18, Part 4, 1965, p. 604.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline,
Faculté des Sciences,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du N-acétyl-méthionyl-diméthylamide.* Note (*) de MM. **André Aubry, Michel Marraud, Jean Protas** et **Jean Néel**, présentée par M. Jean Wyart.

Le N-acétyl-méthionyl-diméthylamide cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P $2_12_12_1$, avec les constantes réticulaires : a = 24,73 Å; b = 9,81 Å; c = 4,88 Å; d_{calc} = 1,22 g.cm^{-3}, Z = 4. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases. Le facteur résiduel, obtenu à partir de 833 réflexions est de 0,084. La conformation de la molécule à l'état solide est très voisine de la conformation en solution organique inerte. Les angles dièdres Φ, Ψ et χ_i sont donnés.

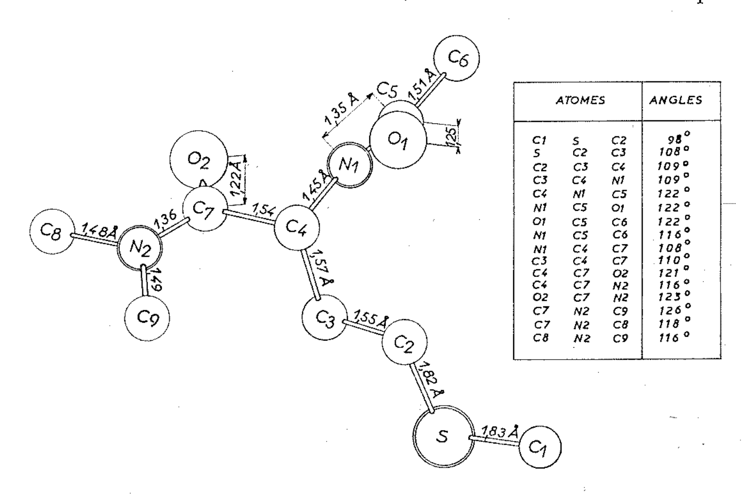
Le N-acétyl-méthionyl-diméthylamide cristallise dans l'hémiédrie holoaxe du système orthorhombique. Le groupe spatial est P $2_12_12_1$ avec les constantes réticulaires suivantes : $a = 24{,}73$; $b = 9{,}81$; $c = 4{,}88$ Å; $d_{calc} = 1{,}22$ g.cm^{-3}; V = 1183 Å^3, Z = 4.

Les cristaux de N-acétyl-méthionyl-diméthylamide ont été obtenus par évaporation d'une solution du composé racémique dans l'acétate d'éthyle. Le groupe d'espace déterminé sur notre échantillon cristallin est incompatible avec la coexistence des deux énantiomères dans la même maille. Il semble donc que ce composé soit un des rares exemples où l'on puisse séparer les antipodes optiques par simple recristallisation. Une étude est en cours afin de vérifier si ce comportement est particulier au dérivé de la méthionine ou commun aux composés voisins, dérivant d'autres acides aminés.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K_α du cuivre. L'angle d'exploration θ a été limité à 60°. Sur les 1063 réflexions indépendantes enregistrées, 833 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure cristalline a été résolue par une méthode directe de détermination de phases [(1), (2), (3)]. 200 phases ont été déterminées. Les sections de la densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure normalisés E_h comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître la quasi-totalité de la molécule. Des calculs de facteurs de structure, suivis de nouvelles sections de la densité électronique ont révélé la position de tous les atomes.

L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope conduit au facteur résiduel R = 0,084. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et

angles valentiels. Les distances mesurées sont en bon accord avec celles proposées pour les molécules peptidiques par Corey et Pauling ([4]). Notons qu'en partant des données de diffraction X, les conformations L ou D peuvent être trouvées. Dans notre cas, c'est le conformère D qui a été



ATOMES			ANGLES
C1	S	C2	98°
S	C2	C3	108°
C2	C3	C4	109°
C3	C4	N1	109°
C4	N1	C5	122°
N1	C5	O1	122°
O1	C5	C6	122°
N1	C5	C6	116°
N1	C4	C7	108°
C3	C4	C7	110°
C4	C7	O2	121°
C4	C7	N2	116°
O2	C7	N2	123°
C7	N2	C9	126°
C7	N2	C8	118°
C8	N2	C9	116°

obtenu comme solution. La molécule est contenue dans trois plans et les écarts des atomes aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. Les angles dièdres Φ, Ψ, χ_1, χ_2 et χ_3, calculés d'après les conventions définies lors de la conférence de Gordon sur les protéines ([5]), adoptent respectivement les valeurs suivantes : $\Phi \simeq 53^{\circ}$; $\Psi \simeq 344^{\circ}$; $\chi_1 \simeq 288^{\circ}$; $\chi_2 \simeq \chi_3 \simeq 180^{\circ}$. Une liaison hydrogène, orientée sensiblement selon l'axe $\vec{c}$ et s'établissant entre les atomes d'azote N_1 et d'oxygène O'_1 de deux molécules voisines ($N_1 O'_1 = 2{,}90$ Å) est fortement probable.

TABLEAU I

	x	$10^4\,\sigma x$	y	$10^4\,\sigma y$	z	$10^4\,\sigma z$	B (Å²)	σB
C (1).....	0,2402	5	0,3291	15	0,1399	31	5,3418	0,0766
S.........	0,1800	1	0,3494	3	—0,0728	7	4,3321	0,0150
C (2).....	0,1517	5	0,4996	14	0,0938	29	4,1677	0,0717
C (3).....	0,1003	4	0,5433	14	—0,0655	31	4,1655	0,0714
C (4).....	0,0797	4	0,6821	10	0,0551	25	3,1992	0,0731
C (5).....	0,1475	4	0,8573	12	0,1535	21	3,2224	0,0710
C (6).....	0,1835	4	0,9674	14	0,0387	23	3,9076	0,0730
C (7).....	0,0232	4	0,7145	13	—0,0612	23	3,2481	0,0678
C (8).....	—0,0738	5	0,6749	14	—0,0521	33	5,2601	0,0704
C (9).....	—0,0144	5	0,5377	16	0,2659	29	4,8872	0,0741
N (1).....	0,1161	3	0,7904	9	—0,0275	17	3,1356	0,0676
N (2).....	—0,0188	3	0,6472	9	0,0556	19	4,0321	0,0631
O (1).....	0,1459	3	0,8318	9	0,4041	19	4,3782	0,0501
O (2).....	0,0178	3	0,7958	10	—0,2489	18	4,5546	0,0529

TABLEAU II

Plan	Atomes	Déviation
1er plan peptidique...........	C (9)	—0,041 (Å)
	C (8)	0,014
	N (2)	0,036
	C (7)	0,007
	O (2)	—0,036
	C (4)	0,020
2e plan peptidique...........	C (4)	—0,003
	N (1)	0,007
	C (5)	—0,009
	O (1)	0,004
	C (6)	0,001
3e plan : chaîne latérale.......	C (4)	0,058
	C (3)	—0,025
	C (2)	—0,084
	S	0,019
	C (4)	0,032

Le N-acétyl-méthionyl-diméthylamide racémique possède en solution organique très diluée (CCl_4, concentration 2.10^{-4} mol/l) une structure caractérisée par les angles dièdres $\Phi \simeq 22^o$, $\Psi = 340\text{-}360^o$ et l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les atomes N_1 et O_2 qui ferme un cycle à 5 atomes ([6]). Bien que cette dernière liaison ne semble plus exister dans le cristal, les conformations adoptées par cette molécule, soit à l'état solide, soit en solution organique diluée (molécule isolée dans un solvant inerte), restent très voisines et ne se distinguent que par une variation légère de l'angle Φ.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

([1]) G. GERMAIN, P. MAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.
([2]) G. GERMAIN, P. MAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
([3]) G. GERMAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta. Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
([4]) R. B. COREY et L. PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, (London), B, 141, 1953, p. 10-20.
([5]) J. T. EDSALL, P. J. FLORY, J. C. KENDREW, A. M. LIQUORI, G. NEMETHY, G. N. RAMACHANDRAN et H. A. SCHERAGA, *Biopolymers*, 4, 1966, p. 121-130.
([6]) M. MARRAUD, *Thèse de Docteur ès sciences*, Université de Nancy I, 1971.

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Université I, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;
M. M. et J. N. :
Laboratoire de Chimie organique industrielle, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., E. N. S. I. C., 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude quantitative des films d'adsorption du* trans-(*dipyridyl-4'.4"*)-1.2 *éthylène par la méthode chronocoulométrique.* Note (*) de Mme **Annette Astruc** et M. **Jean Bonastre**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans les conditions potentiostatiques, la variation brusque de potentiel d'une électrode provoquant la réduction de molécules initialement adsorbées permet d'en calculer le nombre en évaluant la charge faradique mise en jeu. On étudie ici l'évolution de la concentration superficielle du *trans*-(dipyridyl-4'.4")-1.2 éthylène en fonction du potentiel.

La méthode chronocoulométrique [1] n'a été que très peu employée pour l'étude des films organiques adsorbés aux électrodes. Elle présente cependant la possibilité d'évaluer directement le nombre de molécules adsorbées.

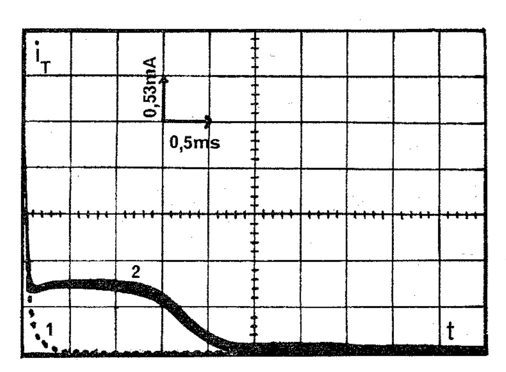


Fig. 1. — Courbe $i_T = f(t)$.
(1) sans adsorption; (2) avec réduction du film adsorbé.
L'origine des temps est comptée à partir de τ.

Une goutte de mercure, fournie par un capillaire de longue période (> 10 s), est polarisée depuis sa formation à un potentiel fixe E_1 auquel la substance étudiée s'adsorbe sans se réduire. Au bout d'un temps de polarisation τ réglable, on applique un saut potentiostatique amenant l'électrode au potentiel plus négatif E_2, situé sur le plateau de diffusion. On étudie alors le courant, fonction du temps, qui passe dans la cellule; l'allure de sa variation renseigne qualitativement sur les phénomènes électrochimiques. (*fig.*1).

L'intégration de cette courbe, donne la charge totale mise en jeu au cours de la mesure, Q_T, qui, corrigée de la charge capacitive, Q_C, permet de déterminer la charge due à la réaction faradique, Q_F :

$$Q_F = Q_T - Q_C.$$

La détermination de la charge capacitive s'effectue suivant différentes méthodes [(1), (2), (3)] dont les résultats convergent dans les cas expérimentaux étudiés. Si les conditions expérimentales sont choisies de telle sorte que le nombre de molécules parvenant par diffusion à l'électrode et se réduisant au cours de la mesure du courant soit négligeable devant le nombre de molécules adsorbées, la charge faradique se réduit à

$$Q_F = n\,F\,\Gamma\,S,$$

Γ, concentration superficielle de l'espèce adsorbée;
S, surface de l'électrode, considérée comme constante au cours de la mesure qui dure quelques millisecondes.

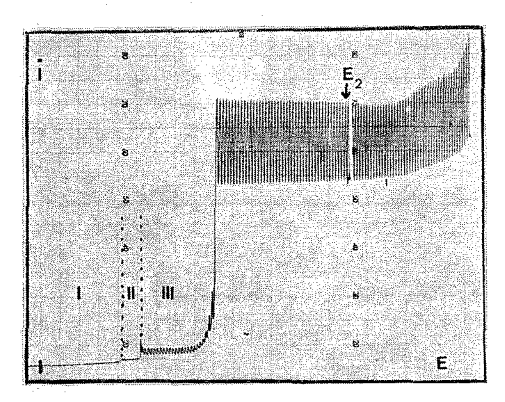


Fig. 2. — Polarogramme.
Potentiel initial : — 0,4 V par rapport à Ag/AgCl/KCl 0,05 M/l.
0,35 μA par division verticale; 0,05 V par division horizontale.

La cellule de mesure, à trois électrodes, comprend : une électrode à goutte de mercure, cathode; une nappe de mercure, anode, servant de contre-électrode, et une électrode de référence Ag/AgCl.

Une horloge électronique déclenche un marteau électromagnétique qui frappe le capillaire à un instant $t = 0$, puis, au temps $t = \tau$, un générateur de signaux rectangulaires qui, par l'intermédiaire d'un potentiostat ultra rapide, impose le saut potentiostatique désiré et déclenche à son tour la base de temps d'un oscillographe. Le courant d'électrolyse traverse, dans le circuit de la contre électrode, une résistance dont les extrémités sont reliées aux entrées Y flottantes de l'oscillographe. La courbe $i_T = f(t)$ est photographiée sur l'écran.

Le comportement du *trans*-(dipyridyl-4'.4")-1.2 éthylène, à la concentration 10^{-3} M/l, est étudié dans une solution de pH 5,32 (tampon acétique + chlorure de potassium 0,05 M/l).

Le polarogramme, déjà présenté par E. Laviron (4), comporte (*fig.* 2) deux variations brusques du courant capacitif qui précédent l'apparition

très brutale de la vague de réduction, et sont interprétées comme des modifications du film d'adsorption.

Sur la figure 3, nous avons reporté les valeurs de Γ calculées, en fonction de la valeur de E_1, le potentiel final E_2 étant toujours le même.

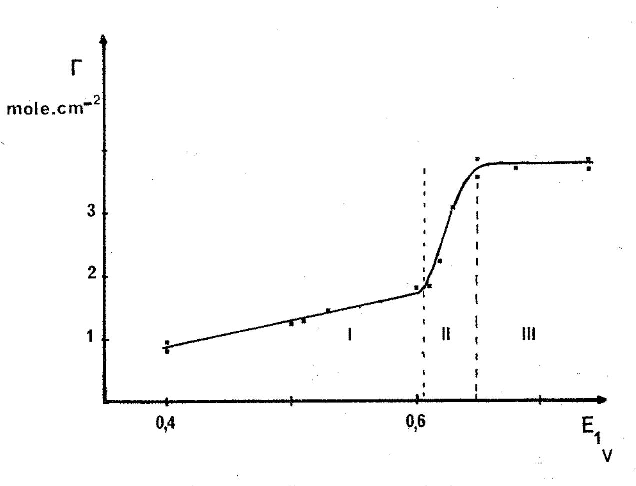


Fig. 3. — Courbe $\Gamma = f(E_1)$.

E_2 = — 1,2 V par rapport à Ag/AgCl/KCl 0,05 M/l.

Les zones I, II, III portées sur la figure 3, correspondent à celles définies sur le polarogramme. Elles sont délimitées par les mêmes valeurs de potentiel.

Lorsque le film adsorbé s'est constitué à un potentiel situé en zone I, Γ atteint à la limite cathodique la valeur $1,8.10^{-10}$ mole.cm^{-2}, ce qui, en admettant un recouvrement monomoléculaire total, détermine une aire moléculaire d'environ 90 Å^2, en concordance avec l'aire que l'on peut retrouver théoriquement par la projection plane de la molécule. Elle semble donc alors être adsorbée à plat, hypothèse classiquement admise pour les molécules conjuguées.

En zone II, Γ varie fortement avec le potentiel, de manière continue dans un domaine étroit, ce qui rend imprécis le tracé de la courbe $\Gamma(E_1)$ dans cette zone.

En zone III, $\Gamma = 3,7.10^{-10}$ mole.cm^{-2}, ce qui conduit à calculer une aire moléculaire de 45 Å^2 occupée à la surface de l'électrode. Une hypothèse possible est la formation d'un film compact de molécules, dont le plan est perpendiculaire à l'électrode, reliées entre elles par des interactions fortes, ce qui permet d'expliquer que dans cette zone, le film formé est totalement inhibiteur et même autoinhibiteur ([4]). La zone II correspond très probable-

ment à la transition entre les deux formes de films, avec redressement progressif des molécules.

Ces résultats recoupent et complètent ceux obtenus par Laviron [5], à l'aide de la voltammétrie à balayage linéaire de potentiel, et permettent de préciser les hypothèses sur la constitution et l'évolution de la structure des films d'adsorption.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) J. Christie, G. Lauer, R. A. Osteryoung et F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 1979; J. Christie, G. Lauer et R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 60. F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 54; J. Christie, R. A. Osteryoung et F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 1967, p. 236.

(2) J. J. Maggenheimer et J. E. Boggio, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 326.

(3) A. Astruc, *Thèse de 3e cycle*, Pau, 1971; A. Astruc et J. Bonastre (à paraître).

(4) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 418.

(5) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1637.

Laboratoire de Chimie analytique,
Institut Universitaire
de Recherche scientifique,
avenue Philippon,
64-*Pau,*
Pyrénées-Atlantiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement d'un bain d'oxyde de fer liquide lors du refroidissement précédant la solidification en milieu oxydant.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coutures** et **René Renard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On se propose d'étudier par thermogravimétrie, à l'aide d'un montage précédemment décrit [1], l'influence de la vitesse de refroidissement de la phase liquide sur la composition de cette dernière, ainsi que le comportement du produit lors de la solidification qui peut être accompagnée d'un phéno-

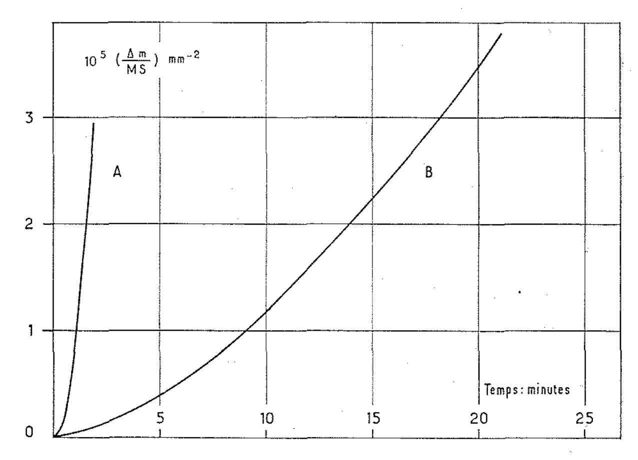


Fig. 1. — Évolution de la composition de l'oxyde de fer liquide saturé sous oxygène à 1630°C lors du refroidissement précédant la solidification pour différentes vitesses de refroidissement de la phase liquide.

A : 45°C/mn; B : 3°C/mn.

mène de rochage. Les essais ont été réalisés en partant d'un produit saturé, sous une pression d'oxygène constante, à une température déterminée.

L'oxyde de fer liquide est préalablement traité à 1630°C sous une pression d'oxygène de 830 mbars. Dans ces conditions on obtient, à l'équilibre, après 70 mn de traitement un produit de composition $FeO_{1,352}$. L'oxyde précédant est ensuite refroidi progressivement jusqu'à la solidification, avec une vitesse qui se situe entre 0,25 et 45°C/mn. Au cours du refroidissement on note un enrichissement du liquide en oxygène. Ce phénomène se traduit par une augmentation de poids, d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement est plus lente, comme le montre la figure 1,

où l'on a porté l'évolution du rapport $(\Delta m/MS).10^5$ en fonction du temps, pour deux vitesses de refroidissement (A : 45°C/mn; B : 3°C/mn).

On constate que les courbes $(\Delta m/MS).10^5$ (Δm, gain de poids en milligrammes; M, poids de départ en milligrammes; S, surface d'échange en millimètres carrés), obtenues à partir de thermogrammes correspondants peuvent se mettre sous la forme $(\Delta m/MS).10^5 = kt^n$ (k, constante de proportionnalité; n, exposant du temps exprimé en minutes). La mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la transformée logarithmique de l'expression précédente permet de calculer n et k, soit dans le cas d'un refroidissement effectué à 5°C/mn : $n = 1{,}59_8$ et $k = 0{,}030$. On a ainsi

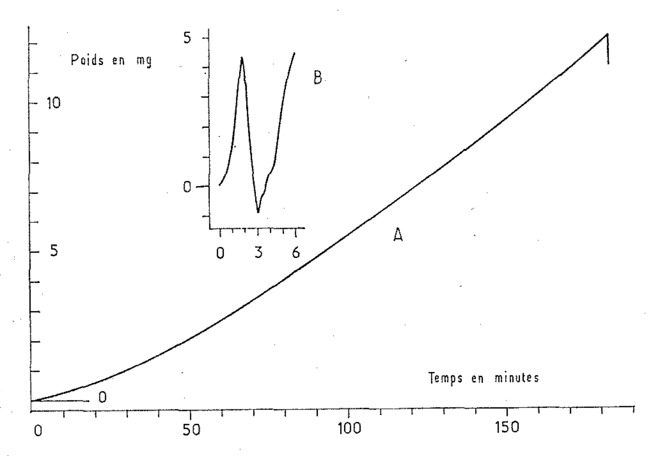


Fig. 2. — Évolution de la dissolution d'oxygène lors du refroidissement de l'oxyde de fer liquide saturé à 1630°C/mn et allure de la perte de poids accompagnant la solidification pour deux vitesses de refroidissement.

A : 0,25°C/mn; B : 45°C/mn.

TABLEAU

Vitesse de refroidissement (°C/mn)	Durée du refroidissement (mn)	Gain de poids (%)	k	n
2	22	0,404	0,034	$1{,}55_6$
3	21	0,364	0,035	$1{,}54_6$
5	20	0,356	0,030	$1{,}59_8$
10	17	0,352	0,048	$1{,}51_5$
20	13	0,322	0,063	$1{,}53_5$
30	9	0,305	0,108	$1{,}52_0$
40	4	0,298	0,362	$1{,}51_8$
45	2	0,294	1,013	$1{,}52_3$

les valeurs de k et n correspondant aux différentes valeurs de vitesse de refroidissement étudiées, les résultats obtenus étant rassemblés dans le tableau.

On notera l'examen du tableau que l'exposant affectant le temps semble constant, tandis que k est fortement influencé par la vitesse de refroidissement.

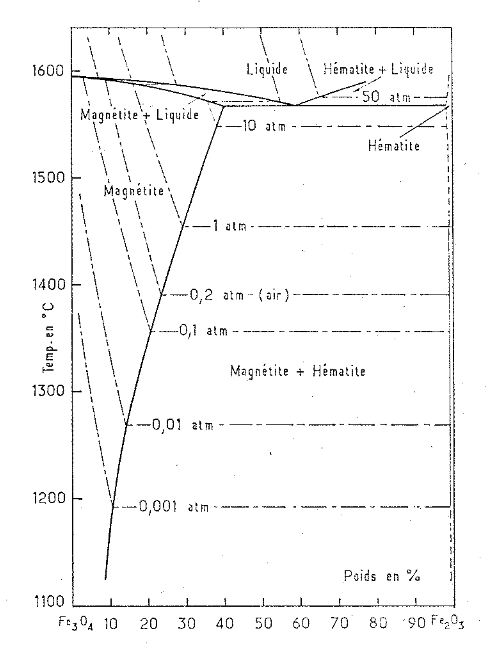


Fig. 3. — Diagramme température-composition pour le système Fe_3O_4-Fe_2O_3 (- - - limites de phase; -·-· isobares d'oxygène).

D'après Philips et Muan [2].

On s'est également intéressé à l'allure du thermogramme lors de la solidification qui est accompagnée d'un rochage plus ou moins marqué selon les conditions de refroidissement. En effet, d'une manière générale il y aura rochage chaque fois que la composition O/M à l'équilibre (O, nombre d'atomes d'oxygène; M, nombre d'atome métallique) au point de liquidus sera supérieure à la composition à l'équilibre au point de solidus. De plus, tous facteurs égaux par ailleurs, le rochage sera d'autant plus important que la différence $\Delta O = [(O/M)_{\text{liquidus}} - (O/M)_{\text{solidus}}]$ sera grande. On a donc examiné la perte de poids accompagnant la solidification de l'oxyde de fer en fonction de la vitesse de refroidissement. Dans la gamme de vitesse de refroidissement comprise entre 2 et 45°C/mn, il n'y a pas rupture d'équilibre de la balance. On constate seulement

que la perte de poids est plus ou moins importante selon la valeur de la vitesse de refroidissement :

Vitesse de refroidissement...	2°C/mn	Perte de poids...	0,490 %
» » ...	5	» » ...	0,466
» » ...	45	» » ...	0,360

Le problème que l'on peut se poser est de savoir si pour des vitesses de refroidissement très lentes, il est possible de considérer l'absorption/désorption de l'oxygène dans l'oxyde de fer liquide comme un phénomène réversible, ou si au contraire le rochage est plus marqué pour ces vitesses. On constate pour une vitesse de refroidissement de 0,25°C/mn (*fig.* 2, courbe A) une discontinuité accompagnée d'une rupture d'équilibre de la balance, se produit en même temps que le rochage. La comparaison avec la courbe B de la figure précédente obtenue dans le cas d'un refroidissement rapide (45°C/mn) montre que le rochage accompagnant la solidification est beaucoup plus important pour une vitesse de refroidissement de 0,25°C/mn que pour une vitesse de 45°C/mn. L'explication peut en être trouvée à partir de l'allure du fuseau liquidus/solidus du diagramme Fe_3O_4-Fe_2O_3 (*fig.* 3) où l'on constate que la différence $(O/Fe)_{liquidus} - (O/Fe)_{solidus}$ est d'autant plus grande que l'on est proche de l'isobare d'équilibre (ici isobare $PO_2 = 0,83$ atm). Notons que les faits précédents ne préjugent pas que dans les conditions d'équilibre l'absorption-désorption de l'oxygène à la fusion-solidification de l'oxyde de fer ne soient pas réversibles.

(*) Séance du 20 septembre 1971.

(1) J. P. COUTURES, *Thèse*, Bordeaux, janvier 1971.
(2) B. PHILIPS et A. MUAN, *J. Phys. Chem.*, 64, n° 10, 1960, p. 145.

Laboratoire
des Ultra-Réfractaires
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 5,
66-*Odeillo,*
Pyrénées-Orientales.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de substitutions oxygène-fluor dans les structures wébérite et pyrochlore.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Miranday**, **Gérard Gauthier** et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce travail concerne la préparation et l'identification de nouveaux composés oxygénés et oxyfluorés de formules $A_2BB'X_7$ et $A'BB'X_6$ avec A = Na, Ca, Cd, Sn et Pb, B = Ti, B' = W et Nb, A' = Rb, Cs et Tl, dans lesquels on fait varier le rapport oxygène/fluor. Ils cristallisent tous dans le système cubique type pyrochlore à l'exception du composé $Na_2TiWO_5F_2$ présentant la structure wébérite orthorhombique.

L'étude des composés fluorés, oxygénés et oxyfluorés de formules $A_2BB'X_7$ et $A'BB'X_6$ conduit à trois types de structures présentant des grandes analogies :

— la structure wébérite type Na_2MgAlF_7 de symétrie orthorhombique (1) est caractérisée par un enchaînement d'octaèdres AlF_6 et MgF_6 dans lequel les sommets des octaèdres MgF_6 et quatre sommets des octaèdres AlF_6 sont mis en commun, l'ensemble constituant une charpente $MgAlF_7$; des composés fluorés isotypes résultant de la substitution de Mg^{2+} et de Al^{3+} par des ions de mêmes charges, ont également été préparés [(2), (3), (4)];

— la structure pyrochlore du premier type $Cd_2Nb_2O_7$ (5) comporte également une charpente tridimensionnelle d'octaèdres mais seuls les 6/7 des anions y contribuent, les octaèdres BX_6 partageant tous leurs sommets et le septième anion se plaçant en insertion dans des sites de grande dimension notés 8*b* dans le groupe d'espace O_h^7, F *d* 3 *m*;

— la structure pyrochlore du second type $RbNiCrF_6$ (6) de même symétrie mais différant par l'absence du septième anion qui est remplacé dans son site par un gros cation monovalent.

Le composé $Na_2TiWO_5F_2$ est wébérite, groupe d'espace I *mm* 2

$$a = 7{,}48 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad b = 10{,}20 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c = 7{,}19 \pm 0{,}02\ \text{Å};$$
$$d_{\text{calc}} = 4{,}80,\quad d_{\text{mes}} = 4{,}81,\quad Z = 4;$$

il a été préparé par action du fluorure de sodium et des oxydes de titane et de tungstène en tube scellé d'or à 700°C.

Par contre, la substitution partielle ou totale du sodium par les métaux Ca, Sn, Pb, Cd au degré d'oxydation 2, couplée à des substitutions oxygène-fluor nous conduit à la structure pyrochlore du premier type :

$NaCaTiWO_6F$	:	$a = 10{,}239 \pm 0{,}005$ Å,	blanc;
$NaSnTiWO_6F$	:	$a = 10{,}310 \pm 0{,}005$ Å,	rouge;
$NaPbTiWO_6F$	:	$a = 10{,}339 \pm 0{,}005$ Å,	jaune;
Sn_2TiWO_7	:	$a = 10{,}360 \pm 0{,}005$ Å,	rouge;
Pb_2TiWO_7	:	$a = 10{,}381 \pm 0{,}005$ Å,	jaune;
Cd_2TiWO_7	:	$a = 10{,}191 \pm 0{,}005$ Å,	blanc;

des mesures diélectriques sont actuellement en cours sur ces composés.

Si dans la charpente d'octaèdres le niobium V est substitué au tungstène on aboutit à des pyrochlores du premier type dans lesquels le rapport O/F peut s'abaisser à 4/3 :

$Na_2TiNbO_4F_3$	:	$a = 10{,}437 \pm 0{,}005$ Å,	blanc;
$NaSnTiNbO_5F_2$	:	$a = 10{,}427 \pm 0{,}005$ Å,	jaune;
Sn_2TiNbO_6F	:	$a = 10{,}415 \pm 0{,}005$ Å,	rouge.

L'action de TiO_2 et de WO_3 sur les fluorures des gros ions monovalents (Rb^+, Cs^+, Tl^+) ne donne pas lieu à la structure pyrochlore $A_2BB'X_7$ mais à celle du second type $A'BB'X_6$:

$RbTiWO_5F$	:	$a = 10{,}241 \pm 0{,}005$ Å,	blanc;
$CsTiWO_5F$	:	$a = 10{,}280 \pm 0{,}005$ Å,	blanc;
$TlTiWO_5F$	:	$a = 10{,}241 \pm 0{,}005$ Å,	blanc;
$TlTiNbO_4F_2$	:	$a = 10{,}365 \pm 0{,}005$ Å,	blanc.

Comme nous l'avons montré dans une Note récente [7], en prenant pour modèle $TlNb_2O_5F$, dans les pyrochlores du thallium, l'ion Tl^+ a la particularité d'occuper non les sites $8b$ (3/8, 3/8, 3/8) mais d'une manière statistique des sites voisins $32\,e$ (y, y, y). Les raffinements de structure conduisent à $y = 0{,}405$ pour $TlTiWO_5F$ avec un facteur de reliabilité $R = 0{,}05$ et à $y = 0{,}410$ avec $R = 0{,}11$ pour $TlTiNbO_4F_2$; les paramètres ajustables des anions en $48\,f$ $(u, 1/8, 1/8)$ sont respectivement $u = 0{,}320$ et $0{,}315 \pm 0{,}005$.

Dans les composés fluorés, oxygénés et oxyfluorés de formule $A_2B_2X_7$, la structure cubique pyrochlore apparaît donc beaucoup plus fréquente que la structure orthorhombique wébérite; en tout état de cause cette dernière ne concerne que des composés de formule $Na_2BB'X_7$.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) A. Bystrom, *Arkiv for Kem.*, 18 *b*, 1944, p. 1.
(2) J. Chassaing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2188.
(3) R. Cosier, A. Wise, A. Tressaud, J. Grannec, R. Olazcuaga et J. Portier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 142.
(4) R. Hansler et W. Rudorff, *Z. Naturforschung*, 25 *b*, 1970, p. 1306.
(5) F. Jona, G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98, n° 4, mai 1955.
(6) D. Babel, G. Pausewang et W. Viebahn, *Z. Naturforschung*, 22 *b*, 1967, p. 1219.
(7) G. Ory, J. L. Fourquet, C. Jacoboni, J. P. Miranday et R. de Pape, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 747.

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Faculté des Sciences du Mans,
Centre Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans,
Sarthe.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une peroxyapatite phosphocalcique.* Note (*) de M. **Jean-Christian Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit un nouveau type d'apatite, dans lequel les sites localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal sont partiellement occupés par des groupements peroxyde O_2^{2-}.

Nous avons montré, dans une Note précédente ([1]), que le chauffage sous vide d'une hydroxyapatite ou d'une carbonate apatite de type A sensiblement stœchiométriques, suivi d'un refroidissement sous vide, permet d'obtenir une oxy-hydroxyapatite proche de l'oxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6O$, stable à l'air à la température ordinaire.

Nous nous proposons de montrer, dans cette Note, que si on effectue le traitement précédent dans l'oxygène soigneusement desséché, à la pression atmosphérique en élevant la température jusque vers 900°C, il se forme une apatite dont les sites localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal sont partiellement occupés par des ions peroxyde.

Les paramètres cristallographiques de cette dernière apatite sont nettement inférieurs à ceux des apatites de départ, et à ceux de l'oxy-hydroxyapatite récemment décrite ([1]), comme le montre le tableau.

La spectrographie infrarouge n'apporte, de son côté, aucune donnée supplémentaire : elle permet de vérifier, cependant, que le chauffage dans l'oxygène provoque la disparition progressive des bandes attribuables aux ions carbonate de la carbonate-apatite de type A, ou des bandes attribuables aux ions hydroxyle de l'hydroxyapatite.

Produits	Paramètres cristallographiques	
	a (Å)	c (Å)
Hydroxyapatite	$9,42_1 \pm 0,002$	$6,88_3 \pm 0,002$
Apatite carbonatée de type A proche de la stœchiométrie	$9,5_6 \pm 0,01$	$6,86_5 \pm 0,002$
Oxy-hydroxyapatite obtenue sous vide	$9,40_2 \pm 0,003$	$6,88_8 \pm 0,003$
Apatite obtenue en atmosphère d'oxygène	$9,36_9 \pm 0,003$	$6,85_1 \pm 0,002$

Toutefois, la spectrographie Raman permet d'observer une bande faible vers 850 cm^{-1}, pour laquelle nous proposerons une attribution après l'exposé des résultats de nature chimique ou magnétique.

L'étude gravimétrique des apatites initiales au cours de leur traitement sous oxygène permet de constater que ce traitement s'effectue pratiquement sans perte de poids quand le produit de départ est l'hydroxyapatite,

et avec une perte de poids de 2,5 % environ quand le produit de départ est l'apatite carbonatée de type A. Ces résultats s'interprètent bien si on admet que le départ d'une molécule d'eau, ou d'une molécule de gaz carbonique, est compensé par la fixation d'un atome d'oxygène.

Par ailleurs, la réaction de l'apatite obtenue après traitement sous oxygène, avec le fluorure de calcium, vers 900°, s'accompagne d'une notable perte de poids : comme on le sait, cette réaction conduit à une substitution par les ions fluor des ions localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal, suivant l'équation

$$\text{(I)} \qquad Ca_{10}(PO_4)_6X + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + CaX.$$

On peut déduire de cette observation que le composé CaX est instable à 900°, et qu'il ne peut s'agir, en particulier, de chaux CaO : si on tient compte des résultats apportés par les rayons X et la spectrographie infrarouge, il apparaît que l'apatite obtenue en atmosphère d'oxygène se distingue de la carbonate apatite de type A, de l'hydroxyapatite, et de l'oxyapatite par la nature des ions centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal.

L'analyse chimique de cette apatite, après dissolution en milieu acide, révèle la présence de groupements peroxyde O_2^{2-}, à raison de 0,83 ± 0,03 groupements par molécule d'apatite. Cette observation ne signifie cependant pas que l'oxygène se trouve, sous cette forme, dans le réseau de l'apatite.

Pour préciser ce dernier point, nous avons déterminé la susceptibilité magnétique de l'apatite peroxydée : cette détermination permet en effet de distinguer les ions O^-, paramagnétiques, des ions O_2^{2-} diamagnétiques. L'ion O^- en très faible concentration a d'ailleurs été observé par résonance paramagnétique électronique à 77°K, sur des monocristaux de fluorapatite préalablement irradiés aux rayons X [(2), (3)].

Nous avons observé que l'apatite peroxydée est diamagnétique : cette observation permet de rejeter l'hypothèse suivant laquelle l'oxygène se trouverait dans le réseau sous forme d'ions O^-. La peroxyapatite peut donc être considérée comme une apatite dans laquelle les sites localisés sur l'axe sénaire hélicoïdal sont partiellement occupés par des ions O_2^{2-}, une lacune étant associée à chaque ion. On peut d'ailleurs attribuer à ces ions la bande de faible intensité qui apparaît dans le spectre Raman de l'apatite. Cependant, ce spectre Raman présente d'autres bandes : leur interprétation est plus délicate, et pourrait permettre de penser que les ions O_2^{2-} sont liés à d'autres atomes du réseau pour donner naissance à des associations plus complexes.

La formation de la peroxyapatite dans les conditions que nous avons décrites peut être interprétée en faisant intervenir la forte réactivité de l'oxy-hydroxyapatite qui se forme par chauffage dans le vide de l'hydroxyapatite ou de la carbonate-apatite de type A (1) : les ions O_2^{2-} peuvent

en effet se former par oxydo réduction entre les ions O^{2-} présents dans l'oxyapatite, et l'oxygène de l'atmosphère, suivant l'équation

$$\text{(II)} \qquad Ca_{10}(PO_4)_6\, O_x^{-II}\, (OH)_{2-2x} + xO^0 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6\, O_{2x}^{-I}\, (OH)_{2-2x}.$$

La formation de la peroxyapatite en atmosphère d'oxygène nous conduit à émettre quelques réserves sur les résultats des auteurs qui pensent avoir obtenu des oxyapatites en chauffant des hydroxyapatites en atmosphère d'oxygène sec [4].

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 462.

(2) G. W. Ludwig et H. H. Woodbury, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1014.

(3) H. H. Woodbury et G. W. Ludwig, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 102.

(4) W. Balz, *Dissert. T. H.*, Karslruhe, 1961.

Laboratoire de Physicochimie
des Solides et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les bronzes de vanadium de formule* $Tl_x V_2O_5$. Note (*) de MM. **Marcel Ganne** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude partielle du ternaire Tl_2O-V_2O_5-VO_2 a permis de préciser à 570°C les domaines d'existence de trois phases le long de la droite $Tl_xV_2O_5$: une phase verte pour $0,30 \leq x \leq 0,36$, une phase bleu-noir de symétrie monoclinique pour $0,44 \leq x \leq 0,48$, une phase noire de symétrie quadratique pour $0,92 \leq x \leq 1$. Une étude à 670°C a permis de caractériser outre les phases précédentes, une phase monoclinique isotype des phases β des bronzes oxygénés de vanadium.

Les bronzes oxygénés de vanadium pour lesquels l'élément inséré est monovalent (Li, Na, K, Cu, Ag) ont fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (11)]. Les résultats exposés ici concernent les phases de formulation $Tl_x V_2O_5$.

Une première étude du système a été effectuée à 570°C afin de permettre une bonne comparaison avec les résultats précédemment obtenus par M. Pouchard, pour le système K_2O-V_2O_5-VO_2 (8). Trois méthodes de préparation ont été utilisées parallèlement :

a. Action en tube scellé de silice du thallium métallique sur V_2O_5, la durée du chauffage est de 12 h, le produit obtenu est trempé.

b. Pastillage d'un mélange en proportions convenables de V_2O_5, VO_2 et d'un vanadate de thallium et chauffage de 12 h en tube scellé de silice.

c. Chauffage en nacelle de zircone et sous azote de mélanges de Tl_2CO_3, V_2O_5 et VO_2.

Dans tous les cas, pour assurer une bonne homogénéisation, les produits obtenus sont broyés, pastillés, recuits 12 h à 570°C et enfin trempés.

Dans nos conditions de préparation, nous avons mis en évidence trois phases de type bronze. Leur caractérisation a été effectuée par analyse chimique, étude radiocristallographique et analyse thermique. Cette dernière méthode est très sensible pour détecter la présence de petites quantités de VO_2 dans un mélange. Les résultats peuvent s'écrire en fonction de la valeur de x dans l'expression $Tl_x V_2O_5$.

$0 < x < 0,30$:	domaine biphasé (V_2O_5 + phase verte),
$0,30 \leq x \leq 0,36$:	phase verte,
$0,36 < x < 0,44$:	domaine biphasé (phase verte + phase bleu-noir monoclinique),
$0,44 \leq x \leq 0,48$:	phase bleu-noir monoclinique,
$0,48 < x < 0,92$:	domaine mal défini (présence de VO_2),
$0,92 \leq x \leq 1$:	phase noire quadratique.

Au-delà de la composition $x = 1$, nous n'avons pas obtenu de phases de type bronze.

La phase verte ($0,30 \leqq x \leqq 0,36$) se présente sous forme de très fines aiguilles, observables au microscope, mais dont la taille ne permet pas une étude sur monocristal. Le spectre Debye-Scherrer de cette phase pour la composition $x = 0,30$, est donné dans le tableau. La fusion de cette phase est incongruente, elle se situe à 600°C pour la composition $Tl_{0,30}V_2O_5$.

$Tl_{0,30}V_2O_5$

Intensités	d_{mes}	Intensités	d_{mes}	Intensités	d_{mes}
ttf.........	12,94	f...........	3,03	f...........	2,317
ttf.........	12,32	f...........	2,987	ttf.........	2,307
tf..........	6,12	f...........	2,933	ttf.........	2,296
tf..........	5,69	f...........	2,909	mf.........	2,287
ttf.........	4,93	mF.........	2,891	tf..........	2,189
mf.........	4,30	f...........	2,871	mf.........	2,174
ttf.........	4,07	tf..........	2,822	ttf.........	2,103
f...........	3,81	mf.........	2,672	ttf.........	2,042
mf.........	3,65	tf..........	2,657	mf.........	2,001
ttf.........	3,56	f...........	2,593	tf..........	1,987
tf..........	3,52	tf..........	2,533	ttf.........	1,947
tf..........	3,49	ttf.........	2,519	f...........	1,927
mf.........	3,31	f...........	2,469	mf.........	1,897
f...........	3,25	tf..........	2,456	ttf.........	1,838
mF.........	3,23	ttf.........	2,416	F...........	1,809
tf..........	3,06	f...........	2,357		

La phase bleu-noir ($0,44 \leqq x \leqq 0,48$) présente une fusion congruente (F 610°C pour $x = 0,45$). Elle se développe sous forme d'aiguilles déformables qui ont permis une étude cristallographique sur un cristal de composition $Tl_{0,45}V_2O_5$. Cette phase est monoclinique

$$a = 11,59 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 3,670 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 9,55 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad \beta = 101^{\circ} \pm 0^{\circ},1.$$

La densité mesurée $d = 4,60$ implique quatre motifs $Tl_{0,45}V_2O_5$ par maille ($d_{th} = 4,57$). La condition d'existence observée : les taches h, k, l n'existent que pour $h + k = 2n$, est compatible avec les groupes spatiaux C 2, C m et C $2/m$. Il semble exister une relation d'isotypie entre cette phase et les bronzes $K_x V_2O_5\ \nu'$ et $Ag_x V_2O_5\ \delta$ [(8), (10)] dont la structure a été déterminée par S. Andersson pour la composition $Ag_{0,68} V_2O_5$ (11).

La phase noire $0,92 \leqq x \leqq 1$ a été étudiée sur monocristal pour la composition $Tl V_2O_5$. Elle cristallise dans le système quadratique :

$$a = 8,91 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 5,39 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Les conditions d'existence observées sont compatibles avec les groupes P 4 bm, P $\bar{4}$ b 2 et P $4/mbm$. La densité mesurée pour la composition $Tl V_2O_5$ est 5,21 (ce qui correspondrait à 3,47 motifs $Tl V_2O_5$ par maille). Cette

maille a récemment été proposée pour $Tl_2 V_3O_8$ qui est non stœchiométrique et isotype de $K_{2-x} V_{3+2x} O_{8+2x+y}$ [(8), (12)], phase dont le domaine d'existence est bidimensionnel. M. Pouchard a montré que cette phase φ pouvait être définie comme dérivant de la composition $K_2V_3O_8$ par départ de potassium, chaque atome de potassium étant remplacé par deux atomes de vanadium et un nombre d'atomes d'oxygène qui peut être égal, mais aussi légèrement supérieur à 2. Ce mécanisme rend compte de la densité que nous avons observée, elle correspond à deux motifs $Tl_{1,75} V_{3,50} O_{8,75}$ par maille élémentaire ($d_{th} = 5,26$). Les valeurs de x qui délimitent le domaine d'existence observé ici, correspondent donc à la section du domaine bidimensionnel de non-stœchiométrie de $Tl_2 V_3O_8$ par la droite $Tl_x V_2O_5$, ou peut-être à une frontière de ce domaine.

A 570°C, il s'est donc avéré possible dans nos conditions expérimentales de préparer trois phases, deux d'entre elles sont isotypes de bronzes oxygénés du vanadium appartenant au système ternaire $K_2O-V_2O_5-VO_2$.

En opérant à 670°C, on peut obtenir en présence d'autres phases quelques cristaux d'un bronze dont le domaine d'existence semble étroit et se situe au voisinage de la composition de $Tl_{0,22} V_2O_5$. L'étude sur monocristal de cette phase révèle une symétrie monoclinique

$$a = 10,05 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 3,600 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 15,38 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad \beta = 109°5 \pm 0°,2.$$

Elle est isotype des phases β (groupe spatial : A $2/m$, Z = 6) des bronzes oxygénés de vanadium dont la première étude a été effectuée par A. D. Wadsley (1).

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.
(2) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 261.
(3) P. Hagenmuller et A. Lesaicherre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 170.
(4) R. P. Ozerov, *J. Inorg. Chem. U. S. S. R.*, 4, 1959, p. 476.
(5) R. P. Ozerov, *J. Soviet. Phys. Cryst.*, 4, 1959, p. 181.
(6) J. Galy, *Thèse*, Bordeaux, 1966.
(7) B. Raveau, *Thèse*, Caen, 1966.
(8) M. Pouchard, *Thèse*, Bordeaux, 1967; *Arch. Orig. C.N.R.S.*, n° 1534-16.
(9) A. Casalot, *Thèse*, Bordeaux, 1968.
(10) M. Pouchard et D. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull. U. S. A.*, 2, n° 8, 1967, p. 799-808.
(11) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 269.
(12) J. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 466.

Laboratoire de Chimie minérale B,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes, Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE, — *Synthèse et identification de composés de plutonium heptavalent.* Note (*) de Mmes **Monique Pagès**, **Françoise Nectoux** et M. **William Freundlich**, transmise par M. Georges Champetier.

Des composés de plutonium heptavalent $M^{I}_{3}Pu^{VII}O_5$ ont été préparés par réaction directe, à 250°C, entre le bioxyde de plutonium et les superoxydes alcalins RbO_2 et CsO_2.

Ces phases sont isotypes entre elles et avec celles du neptunium. Leur décomposition thermique donne une phase quadratique de plutonium VI : $M_2Pu^{VI}O_4$, isotype de $M_2Np^{VI}O_4$.

L'existence, en solution, du degré d'oxydation VII du plutonium a été mise en évidence par Krot et Gel'man ([1]). Un seul composé de Pu^{VII}, amorphe aux rayons X, a pu être obtenu par précipitation. La formule $Ba_3(PuO_5)_2.n\,H_2O$ lui a été attribuée ([2]).

Récemment, nous avons réussi la synthèse de composés de neptunium heptavalent : $M^{I}_{3}Np^{VII}O_5$, par action des superoxydes alcalins sur NpO_2 [([3]), ([4])]. Cette méthode de préparation directe s'avère être un mode d'oxydation très efficace dans l'état solide.

Les résultats présentés ici concernent le plutonium.

Toutes les manipulations sont effectuées en atmosphère anhydre et décarbonatée, comme lors de la préparation des complexes de Np^{VII}; la nature des phases solides est identifiée par diffraction des rayons X et les spectres d'absorption des composés solubilisés dans NaOH (1,5 M) sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary » 14.

Tableau I : Rb_3PuO_5

d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}
5,29	F	2,33	m	1,81	f
4,67	m	2,19	f	1,77	f
4,36	f	2,11	f	1,69	f
3,27	TF	2,04	f	1,64	f
3,10	F	2,00	f	1,59	f
2,83	m	1,93	f	1,56	f
2,78	f	1,91	f	1,53	f
2,67	tf	1,83	f	1,49	f
2,45	tf				

Tableau II : Cs_3PuO_5

d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}
5,33	f	3,10	f	2,28	f
4,86	f	2,96	f	2,00	f
3,49	F	2,75	f	1,90	f
3,40	TF	2,54	tf	1,62	f
3,26	F	2,45	m		

Pour un rapport molaire $MO_2/PuO_2 = 3$, à une température convenable (250°C), les spectres de diffraction X des phases homogènes obtenues (tableaux I et II) sont identiques à ceux des composés correspondants de Np^{VII}. On en déduit dont qu'il s'agit des composés de plutonium VII : M_3PUO_5, formés suivant la réaction

$$PuO_2 + 3MO_2 \rightarrow M_3PuO_5 + 3/2\ O_2 \nearrow$$

La mesure de pression de l'oxygène permet de suivre l'évolution de la réaction qui a lieu à une température inférieure à celle des composés analogues de Np^{VII}; elle est complète après 6 h à 250°C pour RbO_2 et CsO_2.

Les composés Rb_3PuO_5 et Cs_3PuO_5, de couleur noire, sont moins altérables à l'air ambiant que ceux du neptunium, par contre ils sont moins stables thermiquement. Dès 320°C, ils se décomposent suivant la réaction :

$$M_3PuO_5 \rightarrow M_2PuO_4 + 1/2\ M_2O_2$$

Les composés de plutonium VI ainsi obtenus sont de structure quadratique, isotypes de ceux du neptunium (4).

TABLEAU III : Rb_2PuO_4

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{rel}	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I_{rel}
0 0 2.........	6,88	6,82	m	2 1 1.........	1,90	1,90	f
1 0 1.........	4,11	4,10	m	1 1 6.........	1,82	1,82	f
1 0 3.........	3,13	3,12	TF	2 1 3.........	1,77	1,77	m
1 1 0.........	3,04	3,04	F	2 0 6.........	1,56	1,57	f
1 1 2.........	2,78	2,78	f	2 2 0.........	1,52	1,52	f
1 0 5.........	2,31	2,30	f	2 2 2.........	1,48	1,48	f
0 0 6.........	2,28	2,27	f	1 0 9.........	1,43	1,43	f
2 0 0.........	2,15	2,15	m	2 1 7.........	1,37	1,37	f
2 0 2.........	2,05	2,05	f	0 0 10.........	1,36	1,36	f

Signalons que l'analyse spectrophotométrique des solutions alcalines (1,5 M NaOH) des composés de plutonium obtenus s'est avérée délicate par suite de l'instabilité de Pu^{VII} en solution et de la faible solubilité des composés de Pu^{VI}. De plus, la bande d'absorption à 870 mμ signalée par Krot et Gel'man (1) était pratiquement inexistante pour toutes les solutions de Pu^{VI} obtenues.

TABLEAU IV

Phases	Structure quadratique *a* (Å)	*c* (Å)	*c/a*
Rb_2NpO_4................	4,31	13,81	3,20
Rb_2PuO_4................	4,30	13,63	3,17
Cs_2NpO_4................	4,31	14,45	3,36
Cs_2PuO_4................	4,31	14,42	3,34

En résumé, les composés de type $M^I_3A^{VII}O_5$ correspondant aux méso-perrhénates existent pour le plutonium comme pour le neptunium, ils peuvent être aisément synthétisés dans l'état solide par oxydation du plutonium IV par un superoxyde alcalin à une température très inférieure à celle du neptunium IV.

(*) Séance du 26 juillet 1971.

(1) N. N. Krot et A. D. Gel'man, *D. A. N.*, S. S. S. R., 117, 1967, p. 124.

(2) Ju. A. Komkov, N. N. Krot et A. D. Gel'man, *Radiokhimija*, 10, n° 6, 1968, p. 685.

(3) M. Pagès, F. Nectoux et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1968.

(4) M. Pagès, F. Nectoux et W. Freundlich, *Radiochem. Radioanal. Letters* (sous presse).

Institut du Radium,
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e
et
Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. 9, *C. N. R. S.*,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* $A^I_3ZrF_7$-$A^I_3ZrOF_5$ (A^I = *alcalin*). Note (*) de MM. **Alain Védrine**, **Daniel Belin** et **Jean-Pierre Besse**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes $A^I_3ZrF_7$-$A^I_3ZrOF_5$ a permis de montrer une variation anormale du paramètre de maille dans le domaine de solubilité. La présence d'un point singulier semble due à l'existence de polyèdres anioniques de symétrie différente de celle des polyèdres initiaux.

Lors d'un récent travail [1], nous avons préparé des composés de formule $A^I_3ZrOF_5$ (A^I = Cs, Rb, Tl, K) de structure elpasolite. L'existence de fluorures $A^I_3ZrF_7$ du type $(NH_4)_3ZrF_7$, dont la structure est dérivée de la précédente en remplaçant des octaèdres $(ZrOF_5)^{3-}$ par des bipyramides pentagonales $(ZrF_7)^{3-}$, nous a incités à étudier les systèmes $A^I_3ZrOF_5$-$A^I_3ZrF_7$.

Les fluorures et oxyfluorures $A^I_3ZrF_7$ et $A^I_3ZrOF_5$ sont obtenus, en ampoules métalliques scellées, par réaction dans l'état solide à 500°C des mélanges ZrF_4-3 AF et $ZrOF_2$-3 AF; les mixtes A_3ZrF_7-A_3ZrOF_5 sont préparés dans les mêmes conditions à partir des heptafluorures et des oxyfluorures déjà formés.

Les composés de formule $A^I_3ZrF_7$ ont déjà été préparés par plusieurs auteurs [[2] à [5]], cependant les paramètres de maille que nous avons observés ont des valeurs supérieures à celles habituellement indiquées dans la bibliographie (tableau).

Tableau

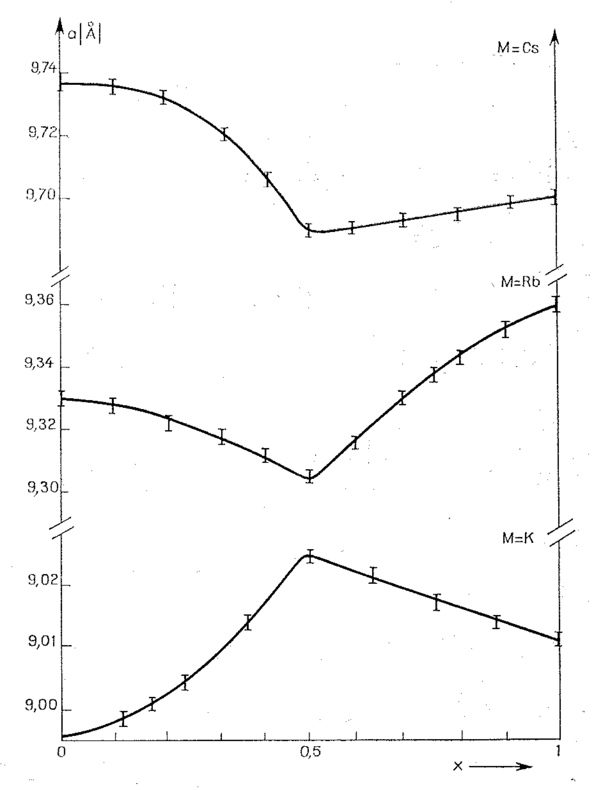
Composés	a (Å) (bibliographie)	a (Å) (observé)	ρ	Z
Cs_3ZrF_7	9,70	$9,73_6$	4,48	4
Rb_3ZrF_7	9,31	$9,32_9$	3,93	4
K_3ZrF_7	8,988	8,997	3,11	4

a : paramètre de maille; ρ : masse volumique; Z : nombre de molécules par maille.

En fait il semble que les produits préparés jusqu'alors aient subi une hydrolyse partielle. Le paramètre de 9,70 Å par exemple du composé Cs_3ZrF_7 est en fait celui observé pour Cs_3ZrOF_5. De plus, lorsque l'on prépare les corps A_3ZrF_7 à partir de fluorure de zirconium commercial, l'on retrouve les paramètres signalés dans la littérature. Nous pensons que ces derniers sont en fait ceux correspondant à des elpasolites A_3ZrOF_5 ou bien encore à des points particuliers des solutions solides A_3ZrF_7-A_3ZrOF_5.

L'étude radiocristallographique de ces systèmes montre l'existence de solutions solides continues que l'on peut formuler $A_3ZrF_{7-2x}O_x$. La figure

donne la variation des paramètres de maille à l'intérieur des domaines de miscibilité. L'allure des courbes montre, dans tous les cas, une variation anormale du paramètre de maille. Nous observons, en effet, un minimum pour A = Cs et Rb et un maximum pour A = K aux compositions $A_3ZrF_6O_{0,5}$. Notons de plus un écart important à la loi de Végard, dans tous les cas, pour $0 < x < 0,5$.



Variation des paramètres de maille dans les systèmes A_3ZrF_7-A_3ZrOF_5.
x : fraction molaire de A_3ZrOF_5.

Une étude précédente [6] de spectroscopie infrarouge sur les différentes possibilités de substitution dans les composés de structure elpasolite, nous avait conduits à formuler l'hypothèse d'une substitution de polyèdres anioniques plutôt que de cations. Le domaine d'homogénéité des phases semblait être plus important lorsque les groupements anioniques étaient de symétrie différente (O_h, C_{2v}, C_{4v}). Compte tenu de ce résultat, il aurait été logique d'attendre lors de l'étude des systèmes A_3ZrF_7-A_3ZrOF_5 des résultats analogues. En fait les spectres infrarouges réalisés entre 1000 et 400 cm^{-1} ne permettent pas de conclure : en effet, les composés A_3ZrF_7

et A_3ZrOF_5 possèdent des bandes larges d'absorption (entre 500 et 420 cm^{-1}) qui sont superposables.

L'existence d'un point singulier dans les courbes de variation de paramètre, pour la composition $x = 0{,}5$, suggère plutôt la présence de polyèdres anioniques de symétrie différente de celle de polyèdres initiaux. On peut, en effet, envisager la formation au sein des solutions solides de polyèdres $(Zr_2OF_{12})^{3-}$, analogues aux polyèdres Zr_2F_{13} mis en évidence par Herak, Malac et Manojlovic ([7]) sur le composé $Na_5Zr_2F_{13}$. Cependant l'observation tantôt d'une augmentation, tantôt d'une diminution du paramètre de maille selon la nature du cation alcalin reste inexpliquée.

L'anomalie manifestée dans la variation des paramètres de maille se marque également sur les propriétés électriques, confirmant s'il en était besoin la relation étroite existant entre l'évolution de la conductivité électrique et les modifications cristallographiques. Pour toutes les valeurs de x et quel que soit le cation A, les courbes donnant le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température sont analogues et caractéristiques d'une conductivité par impuretés ([6]). Si l'on étudie maintenant la variation isotherme de la conductivité en fonction de x, c'est-à-dire en fonction du nombre d'anions excédentaires, on constate par exemple dans le cas du système Cs_3ZrF_7-Cs_3ZrOF_5 une diminution de la conductivité de $x = 0$ à 0,5, suivie d'une augmentation de $x = 0{,}5$ à 1.

Signalons de plus que le comportement très particulier des variations de paramètre et de conductivité le long des solutions solides A_3ZrF_7-A_3ZrOF_5 semble lié au fait que le zirconium soit entouré de polyèdres anioniques de types différents (ZrF_7), $(ZrOF_5)$ et peut-être (Zr_2OF_{12}). En effet, une étude effectuée sur les systèmes $A^I_2B^IYF_6$-$A^I_3ZrF_7$ ([8]), montre que la substitution des polyèdres $(YF_6)^{3-}$ et $(ZrF_7)^{3-}$ ne s'accompagne d'aucune anomalie cristallographique ou électrique.

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer que l'on pouvait substituer intégralement les bipyramides pentagonales $(ZrF_7)^{3-}$ par des octaèdres $(ZrOF_5)^{3-}$. Cependant une étude cristallographique plus poussée est nécessaire pour déterminer l'environnement du zirconium au sein du domaine de solubilité.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

([1]) A. Védrine, D. Belin et J. P. Besse, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([2]) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 265.
([3]) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 388.
([4]) G. D. Robbins et J. H. Burns, U. S. At. Energy, Comm. ORNL T. M. 310, 700 pages.
([5]) R. Hoppe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 1958, p. 437.
([6]) A. Védrine, *Thèse de Doctorat d'État*, Clermont-Ferrand, 1971.
([7]) R. M. Herak, S. S. Malac et L. J. M. Manojlovic, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 520.
([8]) A. Védrine, J. P. Besse et M. Capestan, *Rev. Chim. min.* (à paraître).

Service de Chimie minérale,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques phases oxygénées et oxyfluorées du tantale + V et du sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Chaminade**, **Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

Dix phases nouvelles ont été mises en évidence dans le système sodium-tantale +V-oxygène-fluor, leurs données cristallographiques ont été précisées : une phase orthorhombique à large domaine d'existence dérivant de Ta_3O_7F (b.t.), les oxyfluorotantalates $Na_2Ta_3O_6F_5$ et $Na_4Ta_5O_{10}F_9$ de symétrie orthorhombique, $NaTaO_2F_2$ de symétrie monoclinique, $NaTa_3O_7F_2$, $Na_2Ta_2O_5F_2$ dont la maille monoclinique dérive de celle du pyrochlore, une phase quadratique de type « bronzes oxygénés de tungstène » caractérisée par un important domaine d'homogénéité, une phase oxyfluorée dérivant de $NaTaO_3$, un ditantalate $Na_2Ta_4O_{11}$ de symétrie hexagonale, enfin un oxyfluorotantale orthorhombique $NaTa_6O_{15}F$.

Les seuls travaux antérieurs relatifs aux systèmes $Na\text{-}Ta^{+V}\text{-}O\text{-}F$ portent sur les tantalates de sodium [(1), (2), (3)]; les résultats sont d'ailleurs fragmentaires et contradictoires. Nous avons donc repris l'étude du système binaire $NaTaO_3\text{-}Ta_2O_5$, nous l'avons complétée par celle des phases qui en dérivent par substitution partielle de l'oxygène par le fluor; elles sont localisées dans le système ternaire, pseudoquaternaire $NaTaO_3\text{-}TaO_{2,50}\text{-}TaO_2F\text{-}NaTaO_2F_2$, cette dernière composition correspondant à l'action du fluorure NaF sur l'oxyfluorure TaO_2F (*fig.*).

L'analyse radiocristallographique des divers échantillons obtenus à 700°C permet de mettre en évidence neuf phases originales et de préciser leurs domaines d'existence (*fig.*) :

1° Une phase A caractérisée par un vaste domaine bidimensionnel allant de l'oxyfluorure Ta_3O_7F aux compositions NaF-5 TaO_2F, NaF-4 TaO_2F et NaF-4 TaO_2F-15 $TaO_{2,50}$. Le diffractogramme est voisin de celui de la variété basse température de Ta_3O_7F (type $U_3O_8\,\alpha$). Les données cristallographiques relatives à $NaTa_4O_8F_5$ par exemple sont les suivantes :

Symétrie orthorhombique (C 222, C *mm* 2 ou C *mmm*).

Paramètres : $a = 6{,}481$, $b = 10{,}496$ et $c = 3{,}905$ Å.

Densité : $d_{exp} = 6{,}50 \pm 0{,}03$.

La valeur relativement faible de d_{exp} comparée à celle de l'oxyfluorure isotype Ta_3O_7F ($d_{exp} = 8{,}35$) implique l'apparition progressive dans le réseau de Ta_3O_7F de lacunes de tantale et d'anions, les tunnels pentagonaux plus ou moins longs ainsi formés sont susceptibles d'accueillir les atomes de sodium. Le nombre moyen d'atomes présents dans la maille unitaire de $NaTa_4O_8F_5$ correspond à la formule

$$Na_{0,107}\,Ta_{4,28}\,(O, F)_{13,91},$$

la comparaison avec ceux présents dans la maille de l'oxyfluorure :

$$Ta_6\,(O, F)_{16}$$

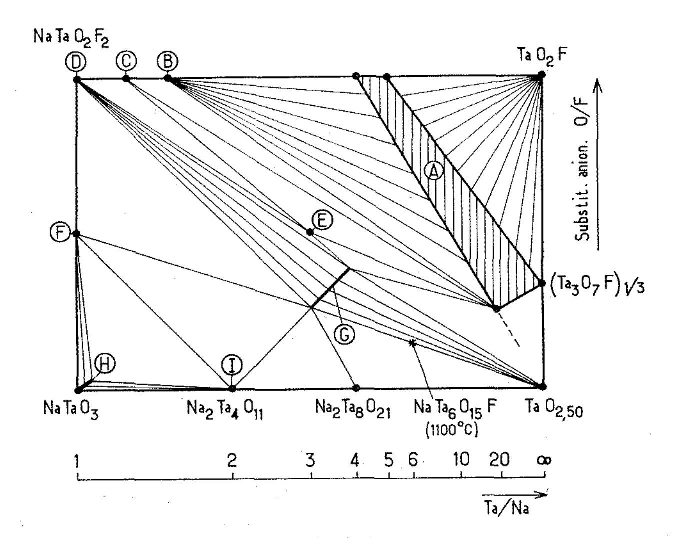
rend bien compte de l'existence de ces lacunes.

2° Une phase B de composition $Na_2Ta_3O_6F_5$, dont les données cristallographiques, déterminées sur monocristal, sont les suivantes :

Symétrie orthorhombique (I 222, I $2_12_12_1$, I *mm* 2 ou I *mmm*).

Paramètres : $a = 21,11$, $b = 5,426$ et $c = 3,845$ Å.

Densités : $d_{exp} = 5,81 \pm 0,03$ ($d_x = 5,878$) (Z = 2).



3° Une phase C de composition $Na_4Ta_5O_{10}F_9$ dont les données cristallographiques établies sur monocristal sont les suivantes :

Symétrie orthorhombique (C *mcm* ou C *mc* 2_1).

Paramètres : $a = 36,905$, $b = 5,438$ et $c = 7,620$ Å ($c = 2\ c_0$).

Densités : $d_{exp} = 5,68 \pm 0,03$ ($d_x = 5,76$) (Z = 4).

4° Une phase D de composition $NaTaO_2F_2$. L'obtention d'un monocristal a permis de préciser les caractères cristallographiques :

Symétrie monoclinique (P $2_1/c$).

Paramètres : $a = 8,013$, $b = 5,405$ et $c = 7,626$ Å; $\beta = 101,70°$.

Densités : $d_{exp} = 5,62 \pm 0,02$ ($d_x = 5,643$) (Z = 4).

Elle est isotype de son homologue $NaNbO_2F_2$ dont la structure a été récemment déterminée par S. Andersson et J. Galy ([4]).

5° Une phase E de composition $NaTa_3O_7F_2$, pour laquelle nous n'avons pu obtenir de monocristal.

6° Une phase F de composition $Na_2Ta_2O_5F_2$, dont une étude réalisée sur monocristal a permis de déterminer les caractères structuraux :

Symétrie monoclinique (C $2/c$ ou C *c*).

Paramètres : $a = 12,771$, $b = 7,428$ et $c = 12,860$ Å; $\beta = 108,79°$.

Densités : $d_{exp} = 6,02 \pm 0,03$ ($d_x = 6,048$) (Z = 8).

La maille monoclinique dérive d'une maille cubique a_c de type pyrochlore par les relations $a \simeq c \simeq a_c \sqrt{3}/\sqrt{2}$ et $b = a_c \sqrt{2}$.

7° Une phase G présentant un domaine d'homogénéité entre les compositions limites $Na_2Ta_6O_{15}F_2$ et $Na_2Ta_8O_{19}F_4$. De symétrie quadratique, elle comporte un diffractogramme très voisin de celui du bronze quadratique de tungstène et de potassium $K_{0,60}WO_3$ décrit par A. Magneli ([5]). Nous l'avons indexée par isotypie pour la composition $Na_2Ta_6O_{15}F_2$ avec les paramètres $a = b = 12,343$ et $c = 3,918$ Å.

Les règles d'extinction sont compatibles avec le groupe P $4/mbm$. La densité mesurée ($d_{exp} = 7,26 \pm 0,03$) impose un nombre d'atomes par maille unitaire :

$$Na_{3,70}Ta_{11,11}(O, F)_{31,47}$$

qui, comparé à celui qui caractérise une maille quadratique de type « bronzes de tungstène » :

$$[A_1]_4 [A_2]_2 [C]_2 M_{10} X_{30},$$

où A_1, A_2 et C représentent les sites à coordinence 15, 12 et 9 au sein des tunnels à sections pentagonales, carrées et triangulaires du réseau, suppose la présence de chaînons —Ta—(O, F)—Ta—(O, F)—Ta— au sein des tunnels habituellement occupés par des atomes alcalins ou alcalino-terreux. Cette occupation est analogue à celle décrite par divers auteurs pour des phases isotypes du système WO_3-Nb_2O_5 où des chaînons —(W, Nb)—O—(W, Nb)—O—(W, Nb) se placent dans les tunnels pentagonaux du réseau [([6]), ([7]), ([8])].

8° Une phase non stœchiométrique H qui dérive du métatantalate $NaTaO_3$ par substitution anionique O/F et apparition simultanée de lacunes en sodium. Il en résulte une diminution de la distorsion de la maille orthorhombique de type $GdFeO_3$ du métatantalate qui atteint pour la composition $Na_{0,95}TaO_{2,95}F_{0,05}$ la symétrie quadratique avec les paramètres $a = b = 3,897$ et $c = 3,892$ Å.

9° Une phase I de composition $Na_2Ta_4O_{11}$ dont la structure s'apparente à celle de son homologue $Na_2Nb_4O_{11}$ décrite par S. Andersson ([9]) et L. Jahnberg ([10]). Nous l'avons indexée dans le système hexagonal avec les paramètres $a = 6,208$ et $c = 36,66$ Å.

La densité mesurée ($d_{exp} = 7,67$) est en accord satisfaisant avec la valeur calculée pour Z = 6 ($d_x = 7,88$).

L'étude du système effectuée à température beaucoup plus élevée (1100°C) a permis en outre de mettre en évidence un oxyfluorotantalate de composition $NaTa_6O_{15}F$, dont nous avons indexé le spectre X par isotypie avec son homologue $NaNb_6O_{15}F$ décrit par S. Andersson ([11]), dans le système orthorhombique de groupe spatial A mm 2 avec les paramètres $a = 3,912$, $b = 10,204$ et $c = 14,776$ Å.

La densité mesurée ($d_{exp} = 7{,}50$) impose 10 motifs par maille ($d_c = 7{,}70$). Nous avons également retrouvé le tantalate $Na_2Ta_8O_{21}$ annoncé par C. D. Whiston et A. J. Smith [2] de type « bronze quadratique de Magnéli »; son réseau contient, comme celui de la phase G, des chaînons Ta—O—Ta au sein des tunnels pentagonaux.

L'étude des diverses phases obtenues sera reprise en détail dans un prochain mémoire.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) A. Reisman, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 15.
(2) C. D. Whiston et A. J. Smith, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 169.
(3) B. W. King, S. S. Schultz, E. A. Durbin et W. H. Duckworth, United States Atomic Energy Commission, Report BMI-1106.
(4) S. Andersson et J. Galy, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 847.
(5) A. Magneli, *Arkiv. För. Kemi.*, 24, 1949, p. 213.
(6) A. Sleight, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1102.
(7) N. C. Stephenson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, 637.
(8) C. D. Craig et N. C. Stephenson, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 2071.
(9) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1777.
(10) L. Jahnberg, *J. Solid State Chem.*, 1, 1970, p. 454.
(11) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 2285.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Identification de deux nouveaux types de complexes dérivés du μ-dichlorotétracarbonyledirhodium.* Note (*) de MM. **Jacques Gallay**, **Dominique de Montauzon** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Les mélanges obtenus en solution dans les hydrocarbures, par l'action des phosphines L sur le μ-dichlorotétracarbonyledirhodium renferment plusieurs composés. Leur étude spectrographique infrarouge et par spectrographie de masse, met en évidence, l'existence de nouveaux complexes respectivement mononucléaires du type $RhCl(CO)_2L$, et dinucléaires du type $Rh_2Cl_2(CO)_3L$. Ceux-ci complètent, dès lors entièrement, les séries des dérivés $RhCl(CO)_{3-n}L_n$ ($n = 1$, 2 et 3) et $Rh_2Cl_2(CO)_{4-n}L_n$ ($n = 0$, 1, 2, 3 et 4).

Dans une note précédente [1], nous avons montré comment il était possible d'isoler de nouveaux complexes dinucléaires du type $Rh_2Cl_2(CO)_{4-n}L_n$ (pour les valeurs 2 et 3 de n) à partir des mélanges obtenus en solution dans les hydrocarbures lors de l'action des phosphines L [$L = P(CH_3)_3$ et $P(C_6H_5)_3$] sur le μ-dichlorotétracarbonyledirhodium.

L'observation spectrographique infrarouge directe de ces mélanges réactionnels, montre à l'évidence que leur composition ne peut se décrire à partir seulement des dérivés dinucléaires précédemment isolés, du carbonyle non substitué, et de dérivés mononucléaires de type $RhCl(CO)L_2$ connus. De plus, on peut observer que la composition du système varie avec la proportion de ligand utilisé (repérée par le rapport $\rho = L/Rh$ mole/atome), et de façon réversible, du moins pour les valeurs de ρ inférieures à 2 avec la pression d'oxyde de carbone.

Pour étudier les mélanges réactionnels à ρ variable, nous avons dû utiliser un montage permettant de les faire circuler directement dans la cellule d'observation infrarouge tout en maintenant au-dessus de la solution une atmosphère d'oxyde de carbone à pression partielle constante, en équilibre permanent avec l'oxyde de carbone dissous. Pratiquement, cela a été réalisé en faisant barboter au travers de la solution un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'argon circulant en cycle fermé. Enfin, les expériences décrites ci-dessous ont été effectuées à température ordinaire.

Dans ces conditions, il a été possible de reconnaître l'existence de deux dérivés nouveaux que nous désignerons provisoirement par les notations X_1 et Y_1. Dans les différents cas étudiés, ces dérivés peuvent être caractérisés par les fréquences de vibration d'extension C—O rapportées dans le tableau.

D'une façon générale, les dérivés X_1 et Y_1 apparaissent en proportion majoritaire pour les faibles valeurs de ρ n'excédant pas l'unité. Pour la valeur $\rho = 1$, on observe que le « système » est constitué des dérivés X_1, Y_1, $RhCl(CO)L_2$ (X_2) et $[RhCl(CO)L]_2$ (Y_2) et l'on sait [1] qu'il peut être décarbonylé pour donner le complexe Y_2. Inversement nous avons prouvé

maintenant que ce dernier dérivé pouvait être « recarbonylé » suivant l'équation quantitative :

$$[RhCl(CO)L]_2 + 2\,CO \rightarrow x\,X_1.$$

De façon comparable, on observe pour le rapport $\rho = 1/2$ une décarbonylation du « système » conduisant à la formation quantitative de Y_1 et inversement, Y_1 soumis à l'action de l'oxyde de carbone fournit un mélange essentiellement constitué de X_1 et de carbonyle non substitué en quantités apparemment très voisines.

Tableau

Spectres infrarouges dans la région des vibrations d'extention C—O, *observés en solution diluée dans l'hexadécane.*

Étalonnage réalisé par comparaison au spectre de la vapeur d'eau.

L	Dérivés Y_1			Dérivés X_1	
$P(CH_3)_3$	2 088 (TF),	2 020 (TF),	1995 (F)	2 092 (F),	2 000 (TF)
$P(CH_3)_2(C_6H_5)$	2 088 (TF),	2 022 (TF),	2 000 (F)	2 092 (F),	2 030 (TF)
$P(C_6H_5)_3$	2 089 (TF),	2 020 (TF),	2 000 (F)	2 090 (F),	2 005 (TF)
$P[N(CH_3)_2]_3$	2 088 (TF),	2 021 (TF),	1 995 (F)	2 088 (F),	2 005 (TF)

Finalement, l'ensemble de nos observations se trouve expliqué si l'on admet que X_1 et Y_1 représentent les complexes respectivement mononucléaire de formule $RhCl(CO)_2L$ et dinucléaire $Rh_2Cl_2(CO)_3L$.

Les tentatives pour isoler à l'état solide les dérivés mononucléaires X_1 se heurtent par principe à leur décarbonylation extrêment aisée et l'analyse pondérale des complexes dinucléaires Y_1, fort instables, ne peut être sérieusement envisagée. Par contre, nous avons obtenu une confirmation indiscutable de nos hypothèses au moyen de la spectrométrie de masse. A partir de solutions dans le chlorure de méthylène cette méthode nous a, en effet, permis d'observer les pics des ions parents des deux dérivés $[Rh_2Cl_2(CO)_3P(CH_3)_3]$ et $[Rh_2Cl_2(CO)_3\,P(C_2H_5)_3]$ respectivement aux masses 436 et 478 ainsi que leur fragmentation par perte de CO ou de L.

L'observation en spectrographie infrarouge de trois fréquences d'extension CO pour les dérivés Y_1 est compatible avec une structure dérivant par substitution, directement de celle connue ([2]), pour le μ-dichlorotétracarbonyledirhodium.

Enfin, on peut très aisément admettre que les dérivés dicarbonyle $RhCl(CO)_2L$, à l'exemple des autres dérivés mononucléaires connus (notamment $RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ et $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$) de la même série, présentent une structure plan carré. A cette condition, l'observation de deux bandes d'extension C—O nous conduit à leur attribuer la structure

cis. Par ailleurs, l'existence des isomères *trans* ([3]) est entièrement remise en question à la suite de l'isolement des complexes dinucléaires $[RhCl(CO)L]_2$ ([1]).

En résumé, le « système » $Rh_2(CO)_4Cl_2$-phosphine, est donc constitué de deux séries de complexes respectivement mononucléaires X_n de formule $RhCl(CO)_{3-n}L_n$ ($n = 1, 2, 3$) et dinucléaires Y_m de formule $Rh_2Cl_2(CO)_{4-m}L_m$ ($m = 0, 1, 2, 3$ et 4). Les dérivés de faibles degrés de substitution sont obtenus pour des rapports ρ faibles et dans ce domaine, le système se comporte comme un absorbant réversible de l'oxyde de carbone; une continuité dans les variations de « l'affinité » pour l'oxyde de carbone est donc assurée entre le cas $\rho = 0$ du carbonyle ($m = 0$) qui ne peut pas se carbonyler, et le cas $\rho = 3$ du complexe classique X_3. Ce dernier, on le sait, est susceptible d'arracher un groupement C—O, par exemple à un aldéhyde, pour donner X_2, lui-même fort difficilement décarbonylable.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) R. Poilblanc et J. Gallay, *J. Organometal. Chem.*, 27, 1971, p. C 53-C 55.
([2]) L. F. Dahl, C. Martell et D. S. Wampler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1761.
([3]) G. Deganello, P. Uguagliati, B. Crociani et V. Belluco, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 2726.

Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 160,
Université Paul Sabatier
38, rue des Trente-Six-Ponts
31-Toulouse,
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques phénylthiohydantoines d'acides α-aminés.* Note (*) de MM. **Mohamed Larbi Bouguerra** et **Yves Leraux**, présentée par M. Georges Champetier.

La résonance magnétique nucléaire permet l'identification sans ambiguïté des phénylthiohydantoines des acides α-aminés obtenus suivant la méthode d'Edman.

La réaction classique de synthèse de la phénylthiohydantoine (PTH) d'un acide α-aminé (I) a été bien décrite par Edman et a permis d'élucider la séquence de divers peptides et protéines (hémoglobines, immunoglobulines, etc.) [(1) à (5)].

L'avènement des appareils de détermination automatique de la séquence des peptides et des protéines [(6), (7), (8)] a renouvelé l'intérêt porté à la structure de ces composés, à leur pureté et tout particulièrement à leur identification et à leur estimation quantitative. La connaissance de leur spectre de résonance magnétique nucléaire, après celle de leur spectre infrarouge (9) et de leur dichroïsme circulaire (10) de leur spectre de masse (14) nous semblait donc intéressante. Bien que cette technique non destructrice se recommande par sa rapidité, elle reste à l'heure actuelle, même avec les appareils équipés d'accumulateurs de spectre (CAT), en deçà des possibilités de la chromatographie en phase vapeur (11), elle est la seule, à notre connaissance, à permettre l'identification de tous les PTH sans nouvelle modification chimique de leur structure et sans emploi d'un quelconque révélateur.

(I)

R = H, PTH du glycocolle;

R = —CH_3, PTH de l'alanine;

R = —CH_2—COOH, PTH de l'acide aspartique;

R = —CH_2—CO—NH_2, PTH de l'asparagine;

R = —CH_2—CH_2COOH, PTH de l'acide glutamique;

R = —$\underset{A}{CH_2}$—$\underset{B}{CH_2}$—CO—NH_2, PTH de la glutamine;

R = —CH_2—C_6H_4—OH, PTH de la tyrosine.

Les PTH étudiés ont été préparés sous azote selon la technique d'Edman ([12]). Leur pureté a été vérifiée par leur absorption molaire à 269 et 245 mμ (en solution éthanolique). Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A-60, à l'exception du PTH de la glutamine dont le spectre a été enregistré sur un appareil « Jéol » JMN-PS-100 ([13]).

Les solvants utilisés sont l'acétone deutériée ou le diméthylsulfoxyde deutérié (DMSO). Il n'est pas possible dans la plupart des cas de donner une interprétation de la structure fine de certains signaux. Nous donnons ci-dessous les attributions pour les différents groupements de la molécule avec la multiplicité des signaux quand elle est évidente. Ces spectres sont les suivants pour les différents PTH :

Glycocolle : Solvant DMSO :

— NH, signal large à 620 Hz;
— CH_2, singulet à 198 Hz;
— C_6H_5, multiplet centré à 445 Hz.

Alanine : Solvant acétone :

— NH, signal large à 550 Hz;
— CH, quadruplet à 276 Hz (J = 8 Hz);
— CH_3, doublet à 91 Hz (J = 8 Hz);
— C_6H_5, multiplet à 445 Hz.

Acide aspartique : Solvant DMSO :

— NH, pic fin à 615 Hz;
— CH, triplet à 272 Hz;
— CH_2, doublet à 172 Hz;
— C_6H_5, multiplet à 445 Hz.

Asparagine : Solvant DMSO :

— NH, pic fin à 613 Hz;
— CH, triplet à 272 Hz;
— CH_2, doublet à 174 Hz;
— NH_2, pic large à 420 Hz;
— C_6H_5, multiplet à 445 Hz.

Acide glutamique : Solvant acétone :

— NH, signal large à 565 Hz;
— CH, triplet à 272 Hz;
— CH_2CH_2, signal établi de 130 à 170 Hz;
— C_6H_5, multiplet à 445 Hz.

Glutamine : Solvant acétone :

— NH, signal étalé à 624 Hz;
— CH, triplet à 264 Hz;
— $\underset{A}{CH_2}$, quadruplet à 126 Hz;
— $\underset{B}{CH_2}$—CO, signal à 138 Hz (confirmé par irradiation de $\underset{A}{CH_2}$—);

— NH_2, signal à 420 Hz;
— C_6H_5, multiplet à 440 Hz.

Tyrosine : Solvant acétone :
— NH, signal étalé à 550 Hz;
— OH, signal à 470 Hz;
— CH, triplet à 280 Hz;
— CH_2, doublet à 180 Hz;
— C_6H_5, C_6H_4, signal étalé de 420 à 445 Hz.

Dans tous les spectres étudiés, les signaux des deux groupes caractéristiques de l'hétérocycle NH et CH sont peu affectés dans leur déplacement chimique par la nature des groupes R. Ces deux signaux exceptés, les spectres sont donc caractéristiques de la chaîne de l'acide α-aminé et sont un moyen précieux d'identification.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) P. Edman, *Arch. Bioch. Biophys.*, 22, 1949, p. 475.
(2) P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 700.
(3) P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 761.
(4) D. Ilse et P. Edman, *Austral. J. Chem.*, 16, 1963, p. 411.
(5) P. Edman et G. Begg, *Europ. J. Bioch.*, 1, 1967, p. 80.
(6) G. Braunitzer, R. Gehring, Muller, H. Hilschmann, K. Hilse, G. Hobom, V. Rudloff et B. Wittmann Liebold, *Hoppe Seylers Z. Physio. Chem.*, 325, 1961, p. 283.
(7) M. von Wilm, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 9, 1970, p. 267-273.
(8) A. Shimizu, C. Paul, H. Köhler, T. Shinoda et F. W. Putnam, *Science*, 173, 1971, p. 629.
(9) J. Ramachandran, *Nature*, 206, 1965, p. 927.
(10) C. Djerassi, K. Undheim, R. C. Sheppard, W. G. Terry et B. Shoberg, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 903.
(11) J. J. Pisano et T. J. Bronzert, *J. Biol. Chem.*, 224, 1969, p. 5597.
(12) *Protein Sequence determination*, édité par S. B. Needlman, Springer Verlag, Berlin, 1970, p. 215.
(13) La firme « Jéol » France (MM. Clique et Esumi) a exécuté le spectre du PTH de la glutamine à 100 MHz.
(14) N. S. Vul'fson, V. M. Stepanov, V. A. Puchkov et A. M. Zyakun, *Isvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 8, 1963, p. 1524.

Unité de
Recherche sur les Anémies,
I.N.S.E.R.M. U 91,
Hôpital Henri Mondor,
94-*Créteil,*
Val-de-Marne
et
Laboratoire
de Chimie organique structurale,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes du* Catharanthus ovalis (*Apocynacées*) *et en particulier la cathovaline.* Note (*) de M[me] **Nicole Langlois** et M. **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des parties aériennes du *Catharanthus ovalis* Markgraf, nouvelle espèce de *Catharanthus* récoltée à Madagascar ([1]), ont été isolés et identifiés plusieurs alcaloïdes déjà connus : vindoline, catharanthine, coronaridine. Outre ces composés, un alcaloïde apparemment nouveau a été séparé et caractérisé. Celui-ci, pour lequel on propose le nom de *cathovaline*, cristallise avec rétention de solvant dans le cyclohexane et présente les constantes suivantes : F 88-90°; $[\alpha]_D$ — 73° ($CHCl_3$, c = 0,5).

La spectrométrie de masse à haute résolution ([2]) permet de lui attribuer la formule brute $C_{24}H_{30}O_5N_2$, M^+ à *m/e* 426, 2 151, calc. 426, 2 155. La cathovaline présente un spectre ultraviolet (EtOH) caractéristique du chromophore dihydroindole. Son spectre infrarouge ($CHCl_3$) prouve l'absence d'hydroxyle et la nature tertiaire des deux atomes d'azote.

Le spectre de RMN ([3]) de ce composé présente beaucoup d'analogies avec celui de la vindorosine **1**, R_1 = H, R_2 = Ac ([4]) :

— D'une part, l'intégration des signaux entre 6,3 et $7{,}2.10^{-6}$ indique la présence de quatre protons aromatiques. Deux de ces protons H-C_{12} et H-C_9 résonnent sous forme de doublets élargis, respectivement à 6,41 et

1

2 R_1=COOMe, R_2=COMe

4 R_1=CH_2OH, R_2=H

3

$6{,}97.10^{-6}$; les deux autres protons, H-C_{10} et H-C_{11}, apparaissent respectivement à 6,67 et $7{,}06.10^{-6}$ sous forme de pseudotriplets, les deux constantes de couplage ortho étant très voisines ([5]).

— D'autre part, on note la présence de trois singulets de trois protons chacun à 3,76, 2,78 et $1{,}93.10^{-6}$, attribués à des groupes méthoxycarbonyle, N-méthyle et acétyle et la présence d'un singulet (1 H) à $5{,}28.10^{-6}$ vrai-

semblablement engendré par un protons lié au même carbone que le groupe acétoxyle.

Cependant, aucun autre pic n'apparaît dans la région caractéristique des protons éthyléniques et on remarque un signal à $4{,}05.10^{-6}$ (1 H), inexistant dans le spectre de la vindorosine, et qui peut être raisonnablement attribué à un enchaînement CH—O—C, le cinquième atome d'oxygène de la molécule serait donc engagé dans une formation éther, le déplacement chimique de ce proton permettant d'écarter l'éventualité d'une structure partielle N—CH—O— [(5), (6)].

Toutes ces données conduisent à proposer pour cet alcaloïde la structure **2** ou **3** (7) avec un squelette analogue à celui du produit de transformation de la désacétylvindoline **1** (R_1 = OMe, R_2 = H) par le *Streptomyces cinnamonensis* (8).

Des expériences succinctes de double résonance magnétique nucléaire permettent de déterminer la position en C_{15} du point d'attache de la fonction éther (3). En effet, l'irradiation à $4{,}05.10^{-6}$ provoque uniquement la modification des signaux à 1,8 et $2{,}0.10^{-6}$, déplacements chimiques faibles pour un N-méthylène mais normalement attendus pour les protons en C_{14} d'une structure **2**. L'irradiation à 1,8 et $2{,}0.10^{-6}$ entraîne la simplification des signaux à 2,6 et $3{,}0.10^{-6}$, en plus de celle du pic à $4{,}05.10^{-6}$.

Ces résultats sont confirmés par les fragmentations en spectrométrie de masse à haute résolution de l'alcaloïde **2** et de son produit de réduction par le borohydrure de sodium **4** [(2), (9)] :

2 R_1 = COOMe, R_2 = COMe M^+426

4 R_1 = CH_2OH, R_2 = H M^+356

2 → m/e 267
4 → m/e 267

2 → m/e 282
4 → m/e 212

2 → m/e 144
4 → m/e 144

2 → m/e 158
4 → m/e 158

L'extraction d'une quantité plus importante de plante devrait prochainement permettre d'isoler suffisamment de cathovaline pour préparer les dérivés nécessaires à l'établissement de sa stéréochimie.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) F. Markgraf, *Adansonia Sci.*, 2.10 (1), 1970, p. 23.

(2) Le spectre de masse à haute résolution a été enregistré par le Docteur P. Bladon, University of Strathclyde, Glasgow.

(3) Le spectre de RMN et les expériences de découplages ont été réalisées par L. Lacombe (Collège de France) sur un appareil HA 100; $\delta = 0$; TMS.

(4) B. K. Moza et J. Trojánek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1427.

(5) L. J. Durham, N. Bhacca et H. Budzikiewicz, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 5.

(6) R. C. Rastogi, R. S. Kapil et S. P. Popli, *Experientia*, 26, 1970, p. 1056.

(7) L'examen des modèles moléculaires montre que la liaison de l'oxygène de la fonction éther au carbone 6 est très peu probable avec la configuration de la vindoline.

(8) G. E. Mallett, D. S. Fukuda et M. Gorman, *Lloydia*, 27, 1964, p. 334.

(9) Nous avons eu, avec le Docteur B. C. Das, de fructueuses discussions concernant les fragmentations de masse.

*Institut de Chimie
des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la bromation de la diméthyl-*6.6 *bicyclo-*(3.1.1) *heptanone-*2. Note (*) de Mme **Jeanine Roux** et M. **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de différents agents de bromation sur la diméthyl-6.6 bibyclo-(3.1.1) heptanone-2 permet de mettre en évidence le produit cinétique et le produit thermodynamique de cette réaction. La structure des produits est précisée.

Dans une Note précédente [1], nous avions indiqué que la bromation de la diméthyl-6.6 bicyclo-(3.1.1) heptanone-2 ou nopinone (I) en présence d'eau, $CHCl_3$ et $CaCO_3$ conduisait à une bromo-3 nopinone (II), F 110°C, dans laquelle l'atome de brome occupe une position équatoriale. Toutefois, suivant les conditions expérimentales, on isole une seconde cétone bromée (III), F 70°C, dont la proportion peut atteindre 70 % du mélange pour un rendement de 30 %.

I

IV

II

III

La bromation de (I) soit par le dibromodioxanne dans l'éther anhydre [2], selon la méthode de Machinskaya [3], soit par le tribromure de phényltriméthylammonium dans le tétrahydrofuranne anhydre selon A. Marquet [[4], [5]] conduit avec des rendements respectifs de 30 et 20 % à la cétone (II) souillée d'une petite quantité, environ 4 %, de cétone (III).

Plus récemment, J. M. Coxon et coll. [6] par bromation de l'acétate d'énol (IV) obtiennent (II) et en présence de Na_2CO_3 anhydre, ils

isolent (III). Par ailleurs, la formation d'une bromo-3 nopinone par action du NBS sur (I) a été signalée [7] et la structure (II) attribuée par [6].

Nous avons également [2] soumis la nopinone à l'action du NBS dans l'acide acétique à 70°C et trouvé avec un rendement de 63 % la cétone (III) accompagnée d'environ 4 % de (II). Pour lever cette incertitude de structure, nous avons réalisé une cinétique de cette réaction : 2 g de nopinone dans 20 cm³ d'acide acétique à 70°C en présence de 2,6 g de NBS. Les différents prélèvements sont additionnés de Na_2CO_3 anhydre puis étudiés par chromatographie en phase vapeur. Les rapports relatifs (III)/(II) sont respectivement de 96/4 (4 h), 67/33 (19 h) et 53/47 (48 h); ce dernier rapport reste pratiquement inchangé pour des durées supérieures. La cétone (III) serait donc le produit cinétique de la réaction et (II) le produit thermodynamique, le milieu acide favorisant l'épimérisation en cétone (II).

La bromation de la nopinone s'effectue par l'intermédiaire de la forme énolique dont la conformation probable est telle que les carbones C 1, C 2, C 3, C 4, C 5 soient dans un même plan. Certains auteurs [8] ont en effet supposé que l'énol correspondant à la diméthyl-6.6 bicyclo-(3.1.1) heptanone-3 ou isonopinone serait de même conformation que le diméthyl-6.6 bicyclo-(3.1.1) heptène-2 pour lequel il a été démontré [9] une conformation plane. L'attaque du brome se fait du côté le moins encombré et on obtient le dérivé (III) où l'halogène est en position semi-axiale et les atomes de carbone C 1 à C 5, pratiquement coplanaires (infrarouge, ultraviolet, moments dipolaires, RMN).

En infrarouge, le $\Delta\nu$ (C=O) de la cétone (III) par rapport à la nopinone en solution, soit dans CCl_4, soit dans le benzène est de $+ 10\ cm^{-1}$; en ultraviolet, le $\Delta\lambda_{max} = + 22$ nm dans CCl_4 avec un effet hyperchrome de $\Delta\varepsilon_{max} = + 79$ [$\Delta\lambda_{max} = + 28$ nm, $\Delta\varepsilon_{max} = + 66$ d'après [6]]. Ces valeurs correspondent à une position semi-axiale du brome dans les cyclanones α-halogénées déterminée, soit par infrarouge [11] soit par ultraviolet [12].

Le moment dipolaire de la cétone (III) mesuré à 25°C dans le benzène est de 3,77 D $\pm$ 0,02 D, celui de la cétone (II) est 4,16 D $\pm$ 0,02 D [1]. Nous avons calculé très approximativement ces moments dipolaires par composition vectorielle sur trois axes perpendiculaires centrés en C_3 (l'axe O x dirigé le long de la liaison $C_2\,C_3$, O y perpendiculaire à $C_2\,C_3$ et situé dans le plan de C=O et $C_2\,C_3$, O z perpendiculaire à ce plan). Nous avons pris : $\mu_{C=O} = 2{,}8$ D et $\mu_{C-Br} = 1{,}9$ D. Pour ce dérivé, les valeurs des angles sont tirées des résultats de la structure cristalline [10]; en particulier, l'angle α des plans, contenant d'une part, $C_2\,C_3$ et le dipôle $\mu_{C=O}$ et d'autre part, $C_2\,C_3$ et le dipôle μ_{C-Br}, est égal à 26° 07'. La valeur calculée est 4,16 D, en concordance avec la valeur expérimentale. Pour la cétone (III), en attribuant à l'angle α une valeur de 65°, la valeur calculée du moment dipolaire est 3,76 D, en accord avec le résultat expérimental et les atomes C 1, C 2, C 3, C 4 et C 5 sont pratiquement coplanaires

comme l'ont suggéré les auteurs précédents ([6]) d'après les valeurs observées des constantes de couplage en RMN. Hormis ce résultat, la RMN permet de confirmer la position du brome dans la cétone (III). (Appareil « Varian » A-60 A fonctionnant sur 60 MHz.)

Nous avons trouvé $\Delta\delta^{CCl_4}_{C_6H_6} = + 0{,}46.10^{-6}$ et $\Delta\delta^{CHCl_3}_{C_6H_6} = + 0{,}54.10^{-6}$ pour le proton H_3 de la cétone (II), ce qui correspond à une position axiale de ce proton ([13]) et confirme la structure attribuée précédemment. Pour la cétone (III), l'effet du solvant sur le proton H_3 est $\Delta\delta^{CCl_4}_{C_6H_6} = + 0{,}17.10^{-6}$ $\Delta\delta^{CHCl_3}_{C_6H_6} = + 0{,}25.10^{-6}$; si le proton était en position équatoriale, on observerait une très faible valeur positive de $\Delta\delta^{CCl_4}_{C_6H_6}$ ou $\Delta\delta^{CHCl_3}_{C_6H_6}$ ou même une valeur négative. Cette valeur de $+ 0{,}17.10^{-6}$ pour le proton H_3 doit correspondre à une position quasi équatoriale.

De plus, on a observé ([14]) un déblindage de $0{,}42.10^{-6}$ pour le proton H_E (doublet) de l'α-bromoisonopinone par rapport à l'isonopinone; le brome est en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle et quasi axial. Pour le dérivé (II), nous trouvons un doublet δ (H_E) = $1{,}76.10^{-6}$ dans CCl_4. L'intégration de ce doublet correspond bien à un seul proton. La valeur de la constante de couplage $|J_{EF}| = 10$ Hz est en accord avec celle généralement admise pour les dérivés à squelette apopinanique ([14]). Le déblindage du proton H_E est de $+ 0{,}21.10^{-6}$ par rapport à la nopinone où δ (H_E) = $1{,}55.10^{-6}$. Dans la cétone (III), le doublet correspondant à H_E n'est pas visible, mais l'intégration du massif situé entre 2,14 à $2{,}92.10^{-6}$ correspond à 6 protons. Le signal du proton H_E a donc glissé vers les champs faibles, ce qui laisse supposer que le proton H_E dans (III) a été plus fortement déblindé que H_E dans (II), montrant ainsi que le brome se trouve en position *trans* par rapport au groupement gem-diméthyle.

En résumé, la cétone (III) est le produit cinétique de la bromation de la nopinone et la cétone (II) est le produit thermodynamique. L'expérience montre que l'isomérisation se fait dans le sens (III) → (II); en particulier, une isomérisation de (III) conduite à 37°C dans l'acide acétique à 1/100 en volume de HBr à 48 % et suivie par RMN donne un taux maximal de transformation en cétone (II) de 45 % en 48 h.

La conformation de la cétone (II) avec un substituant en position équatoriale et un cycle C 6, C 1, C 2, C 3, C 4, C 5, en forme chaise semble être la conformation privilégiée des nopinones α-substituées, car on retrouve cette même stabilité pour la *cis*-méthyl-3 nopinone vis-à-vis de la *trans*-méthyl-3 nopinone ([15]).

(*) Séance du 27 septembre 1971.

([1]) R. Lalande, J. Feugas et C. Castinel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2972.

([2]) J. Feugas, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1962.

([3]) I. V. Machinskaya et A. S. Podberezna, *Zh. Obshch. Khim.*, 28, 1958, p. 1501 et *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 1184 *d*.

([4]) A. Marquet, M. Dvolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlok, C. Ouanannes et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1822.

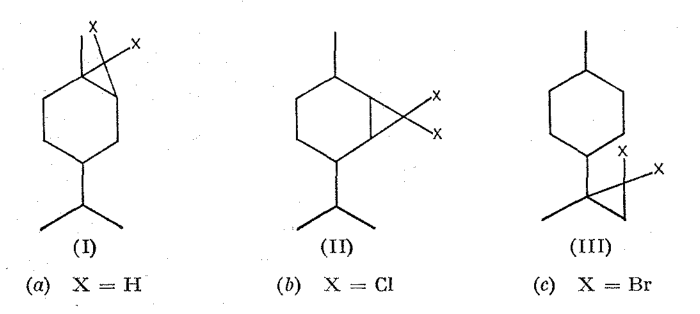
([5]) A. Marquet, et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 90.
([6]) J. M. Coxon, R. P. Garland, et M. P. Hartshorn, *Austral. J. Chem.*, 23, 1970, p. 1069.
([7]) J. A. Retamar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1227.
([8]) J. Fournier et B. Waegell, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3195.
([9]) R. J. Abraham, F. H. Bottom, M. A. Cooper, J. R. Salmon et D. Whittaker, *Organic Magnetic Resonance*, 1, 1969, p. 51.
([10]) Y. Barrans, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 796.
([11]) R. N. Jones, D. A. Ramsay, F. Herling et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2828.
([12]) (*a*) R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 282; (*b*) N. L. Allinger et J. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1958, p. 5476; (*c*) N. L. Allinger, J. Allinger, L. Freisberg, R. Czaja et N. Le Bel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.
([13]) (*a*) J. E. Olivier, The Johns Hopkins University Ph. D., 1966, Chemistry Organic; (*b*) D. H. Williams et D. A. Wilson, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 144.
([14]) J. Barretta, C. W. Jefford et B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3899.
([15]) Y. Bessière-Chrétien, et J. P. Bras, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 201,

École Nationale Supérieure de Chimie.
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés cyclopropaniques en série p-menthénique*. Note (*) de MM. **Claude Filliatre** et **Ali Bonakdar**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de Simmons et Smith ainsi que l'addition des dihalogénocarbènes aux *p*-menthènes permet d'obtenir des dérivés bicycliques. Le passage des adduits dihalogénés aux dérivés non substitués est réalisé par réduction. L'hydrogénolyse du cycle en C-3 est envisagée.

Le passage d'un enchaînement éthylénique à un cycle cyclopropanique peut être réalisé par un « transfert de méthylène » à partir de CH_2I_2 en présence du couple zinc-cuivre selon la méthode de Simmons et Smith ([1]). D'autre part, la réaction du chloroforme ou du bromoforme et d'une base forte, dans le pentane, constitue une méthode de préparation des dihalogénocarbènes ([2]). L'addition de ces derniers permet la synthèse des dérivés cyclopropaniques gem-dihalogénés. Ces méthodes ont été appliquées en série *p*-menthénique.



(*a*) X = H (*b*) X = Cl (*c*) X = Br

Le couple zinc-cuivre est préparé selon la technique de Shank et Schechter ([3]). Après réaction puis lavage au moyen d'une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium et extraction, le dérivé cyclopropanique est isolé par chromatographie en phase gazeuse préparative.

Les adduits dihalogénés sont obtenus par addition à 0°C d'une solution d'haloforme dans son volume de pentane à une suspension de *t*-butylate de potassium dans le pentane contenant le dérivé *p*-menthénique. Après hydrolyse et extraction, l'adduit dihalogéné est séparé par distillation.

Dans tous les cas on note en infrarouge la disparition de l'absorption due à l'insaturation et l'apparition de bandes nouvelles correspondant à la structure cyclopropanique : 3 060 cm^{-1}, 1010 cm^{-1}, 850 à 880 cm^{-1}. La RMN confirme la présence d'un cycle en C-3.

A partir du *p*-menthène-1, la réaction de Simmons-Smith conduit avec un rendement de 50 % environ au *méthano*-1.2 *p-menthane* (I *a*), $É_{23}$ 84°C; analyse : $C_{11}H_{20}$, calculé %, C 86,84; H 13,16; trouvé %, C 86,90; H 13,13. Le spectre infrarouge (1010 et 1020 cm^{-1}), la chromatographie en phase gazeuse (deux pics mal séparés), la RMN (deux doublets centrés à 0,80 et $0,83.10^{-6}$, J = 6 Hz) indiquent que le produit cyclopropanique obtenu correspond au mélange, en quantité voisine, des isomères *cis* et *trans*, aucune gêne importante n'intervenant au niveau de la réaction de transfert de méthylène.

L'addition du dichloro- et du dibromocarbène conduit aux composés (I *b*) et (I *c*) avec des rendements de 50 et 80 %, chacun d'eux renferme un mélange des isomères *cis* et *trans* d'après la chromatographie en phase gazeuse et le spectre RMN.

(I *b*) *Méthyl*-1 *dichloro*-2.2 *isopropyl*-5 *bicyclo*-[4.1.0] *heptane*, $É_{0,5}$ 75°C :

Analyse : $C_{11}H_{18}Cl_2$, calculé %, C 59,73; H 8,14; Cl 32,12; trouvé %, C 59,90; H 8,12; Cl 31,70. RMN : un doublet centré à $0,89.10^{-6}$ (J = 6 Hz), isopropyle en 5 et deux singulets à 1,40 et $1,38.10^{-6}$ méthyle en 1.

(I *c*) *Méthyl*-1 *dibromo*-2.2 *isopropyl*-5 *bicyclo*-[4.1.0] *heptane*, $É_{0,05}$ 98°C :

Analyse : $C_{11}H_{18}Br_2$, calculé %, C 42,58; H 5,80; Br 51,61; trouvé %, C 43,02; H 5,62; Br 51,53. RMN : un doublet centré à $0,89.10^{-6}$ (J = 6 Hz), isopropyle en 5 et deux singulets à 1,43 et $1,45.10^{-6}$ méthyle en 1.

Les composés d'addition dihalogénés précédents sont réduits par l'hydrogène naissant ([2]) (sodium sur l'alcool aqueux) en dérivés cyclopropaniques, identiques à ceux obtenus par la réaction de Simmons-Smith. Dans les deux cas, les deux isomères sont présents dans des proportions voisines de celles du méthano-1.2 *p*-menthane.

A partir du *trans-p*-menthène-2, le mélange des *cis* et *trans-méthano*-2.3 *p-menthane* (II *a*), $É_2$ 50°C; analyse : $C_{11}H_{20}$, calculé %, C 86,84; H 13,16; trouvé %, C 86,71; H 12,97 est obtenu par la méthode de Simmons-Smith; Rdt 28 %. La réaction a lieu plus difficilement que dans le cas précédent; les carbènes étant des électrophiles, la double liaison du *p*-menthène-2 moins substituée sera moins réactive.

Les composés d'addition dichloré et dibromé du *trans-p*-menthène-2 (II *b* et II *c*) sont également obtenus avec des rendements plus faibles (20 et 50 %). Par réduction de ces derniers, les méthano-2.3 *p*-menthanes sont obtenus; les isomères sont en proportion comparable à (II *a*).

(II *b*) *Dichloro*-2.2 *isopropyl*-4 *méthyl*-7 *bicyclo*-[4.1.0] *heptane*, $É_1$ 78°C :

Analyse : $C_{11}H_{18}Cl_2$, calculé %, C 59,73; H 8,14; Cl 32,12; trouvé %, C 59,95; H 8,19; Cl 31,65.

(II *c*) *Dibromo* 2.2 *isopropyl*-4 *méthyl*-7 *bicyclo*-[4.1.0] *heptane*, $É_{0,03}$ 85°C :

Analyse : $C_{11}H_{18}Br_2$, calculé %, C 42,58; H 5,80; Br 51,61; trouvé %, C 42,37; H 5,96; Br 51,41.

Les *cis* et *trans-p*-menthènes-8 sont préparés selon Rudlov ([3]) et séparés par chromatographie préparative.

Le rendement en produit cyclopropanique (III *a*) obtenu à partir des *p*-menthènes-8 est identique (63 %) et comparable à celui obtenu à partir du *p*-menthène-1 (60 %).

(III *a*) *Méthano*-8.9 cis-*p-menthane*, $É_{20}$ 84°C :

Analyse : $C_{11}H_{20}$, calculé %, C 86,84; H 13,16; trouvé %, C 86,96; H 13,12.

(III *a*) *Méthano*-8.9 trans-*p-menthane*, $É_{20}$ 82°C :

Analyse : $C_{11}H_{20}$, calculé %, C 86,84; H 13,16; trouvé %, C 86,67; H 13,11.

Les composés d'addition dichlorés et dibromés des *cis* et *trans-p*-menthènes-8 (III *b*) et (III *c*) sont préparés avec des rendements de 50 et 70 %. Par réduction, les méthano-8.9 *p*-menthanes *cis* et *trans* sont obtenus et identifiés par comparaison avec les produits de la réaction de Simmons-Smith.

(III *b*) Cis-*méthyl*-1 (*méthyl*-1′ *dichloro*-2.2′ *cyclopropyl*)-4 *cyclohexane*, $É_{0,01}$ 69°C.

(III *b*) Trans-*méthyl*-1 (*méthyl*-1′ *dichloro*-2.2′ *cyclopropyl*)-4 *cyclohexane*, $É_{0,02}$ 75°C.

(III *c*) Cis-*méthyl*-1 (*méthyl*-1′ *dibromo*-2.2′ *cyclopropyl*)-4 *cyclohexane*, $É_{0,02}$ 102°C.

(III *c*) Trans-*méthyl*-1 (*méthyl*-1′ *dibromo*-2.2′ *cyclopropyl*)-4 *cyclohexane*, $É_{0,02}$ 93°C.

Mettant à profit le fait que le cycle en C-3 se comporte à plusieurs égards comme une double liaison, nous avons entrepris des essais d'hydrogénolyse des dérivés cyclopropaniques précédents. Cette méthode peut être particulièrement intéressante pour introduire un substituant méthyle sur la molécule. Afin de réaliser une réaction aussi complète que possible nous avons utilisé comme catalyseur l'hydroxyde de palladium déposé sur charbon selon Hiskey et Northrop ([4]).

Lorsque le méthano-1.2 *p*-menthane en solution dans l'alcool éthylique absolu et en présence de catalyseur est soumis à une pression de 100 bars d'hydrogène pendant 10 h, le dérivé cyclopropanique a complètement disparu. On isole le méthyl-1 *p*-menthane (75 %) et le méthyl-2 *p*-menthane (25 %), ce qui indique que les deux possibilités d'ouverture du cycle en C-3 ont eu lieu, l'ouverture prépondérante étant celle qui correspond à la liaison la moins substituée.

Les *cis* et *trans*-méthano-8.9 *p*-menthanes traités dans les mêmes conditions permettent l'obtention du *cis*-méthyl-1 *t*-butyl-4 cyclohexane ($É_{25}$ 78-80°C; n_D^{20} 1,4473) et du *trans*-méthyl-1 *t*-butyl-4 cyclohexane ($É_{25}$ 75-78°C; n_D^{20} 1,4410). Les spectres de RMN sont en accord avec la nature des produits.

Les composés cyclopropaniques ont été étudiés en spectrométrie de masse; les pics de masse sont faibles, ce qui est en accord avec la tension du cycle et la fragmentation apparaît différente selon la substitution. Dans le cas du méthano-8.9 *p*-menthane on observe une perte importante d'éthylène comme cela a été déjà observé dans le cas de dérivés disubstitués-1.1.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(¹) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5323 et 81, 1959, p. 4256.
(²) W. V. E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.
(³) R. S. Schank et H. Schechter, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1825.
(⁴) R. G. Hiskey et R. C. Northrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4798.
(⁵) E. von Rudlov, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, 1.

Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude RMN des carbométhoxy-2 aziridines-1.3 disubstituées. Inversion de l'azote.* Note (*) de Mme **Lya Wartski**, transmise par M. Henri Normant.

La stéréochimie de quelques carbométhoxy-2 aziridines-1.3 disubstituées est étudiée par RMN : l'influence de la température et les effets de solvant sont examinés.

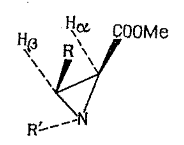
Si l'inversion de l'azote est amplement décrite dans les éthylènimines simples [1], elle a été peu étudiée dans le cas des aziridines fonctionnelles [2]. Il nous a paru intéressant de préciser ce phénomène sur des carbométhoxy-2 aziridines en faisant varier l'encombrement des faces du cycle azoté et la taille du radical lié à l'azote.

La méthode de Cromwell [3] appliquée aux esters [4] permet d'introduire sur les sites **1** et **3** du cycle des substituants variés [5] :

R = Me et R′ = Me [6], IsPr, *t* Bu; R = Φ et R′ = Me, Is Pr, *t* Bu.
1 **2** **3** **4** **5** **6**

Ces composés sont des mélanges d'isomères érythro et thréo (sauf **6** uniquement érythro); leur séparation a été effectuée par distillation à bande tournante ou cristallisation. Les constantes de couplage des protons du cycle sont bien dans l'ordre : $J_{HH\ \text{érythro}} > J_{HH\ \text{thréo}}$ [7].

Étude RMN des composés érythro. — Le spectre de RMN des composés érythro est indépendant de la température; ceux-ci présentent donc une seule conformation *érythro-trans* avec R′ en *trans* de l'ester.



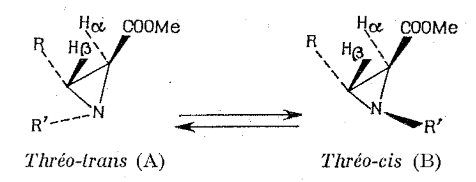
En effet, les constantes de couplage J_{H-NH} du fluoborate de **6** (SO_2 à — 30°) sont de l'ordre de 4 et 6 Hz, indiquant que les protons du cycle sont en syn de N—R′ [8]. De plus, les deux séries de composés avec R = Me et Φ (tableau I) présentent un déblindage des protons du cycle (15 à 18 Hz) quand R′ varie de Me et IsPr à *t* Bu, analogue à celui décrit pour les éthylènimines [9]. Les effets de solvant, discutés plus loin, confirment bien la conformation *trans*.

TABLEAU I

Spectres RMN des composés érythro; effets de solvant Δδ *à* T = 25°.

R	R′	δHα	ΔδHα	δHβ	ΔδHβ	δN—R′	ΔδN—R′	δC—Me	ΔδC—Me
Me	Me....	126	+18	108	Inc.	147	+24	72,5	—9,5
	IsPr...	126,5	+15	105	»	–		–	–
	*t*Bu...	143	+10	123	+15	60	+10,5	75	+2
Φ	Me....	147	+18	170,5	+25	159	+31		
	IsPr...	147	+17	171,5	+19	–	–		
	*t*Bu...	161	+ 3	189	+10	65	+ 9,5		

ÉTUDE RMN DES COMPOSÉS THRÉO. — Dans les composés thréo l'inversion de l'azote est suffisamment lente pour observer deux invertomères comportant le radical R′ lié à l'azote en *trans* (A) ou en *cis* (B) de l'ester.



Thréo-trans (A) *Thréo-cis* (B)

La *vitesse d'inversion* dépend de la *taille* du substituant R′ lié à l'azote : nous observons une forte diminution de la température de coalescence T_c^0 [10] lorsque R′ varie de Me et IsPr à *t*Bu mettant en évidence une

TABLEAU II

Spectres de RMN des composés thréo; formes thréo-trans (A) et *thréo-cis* (B) *à* T_1^0.

R	R′	T_1	δHα A	δHα B	(*)	δHβ A	δHβ B	(**)	δN—R′ A	δN—R′ B	(***)	(****)
Me	Me	+25	108	137	29	143,5	122,5	21	146	152	6	+42–+55
	IsPr.	– 5	109	139	30	147,5	127	20,5	–	–	–	+25–+30
	*t*Bu (*a*)	–75	–	–	–	–	–	–	64,5	68,2	3,7	–55– –40
Φ	Me	0	–	162,5	–	216,5	185	31,5	130	165	35	+25–+30

(*) $\Delta\nu_{AB} H_\alpha$.
(**) $\Delta\nu_{AB} H_\beta$.
(***) $\Delta\nu_{AB}$ N—R′.
(****) T_c^0 (H et N—R′),

nette accélération de la vitesse d'inversion par le radical terbutyle (tableau II) [11]. Les spectres de RMN à $T_1^0 < T_c^0$ (tableau II) des composés **1**, **2** et **4** montrent un dédoublement de tous les signaux; nous

les avons attribués aux formes *cis* et *trans*, sachant que la liaison N—R′ (avec R′ = Me et IsPr) a pour effet de blinder les protons en syn et de déblinder ceux en anti ([8]). Pour **3** seuls les pics *t* Bu et ester sont dédoublés. Avec **5** on obtient une seule série de signaux même à — 75°, l'inversion étant sans doute trop rapide.

Effet de solvant sur les composés érythro et thréo. — Les glissements chimiques observés $\Delta\delta = \delta_{CDCl_3} - \delta_{C_6H_6}$ ne sont pas dus uniquement à la fonction ester qui conduit dans le cas des époxydes et des cyclopropanes ([12]) à un effet de solvant plus important pour un proton en *trans*. La comparaison des glissements chimiques observés pour les formes thréo-*cis* et thréo-*trans* fait apparaître nettement l'importance de l'azote (tableau III) ([13]). Le fait d'observer des effets de solvant tout à fait comparables pour les formes érythro-*trans* et thréo-*trans* de **1** et **2** confirme bien la position *trans* de N—R′.

TABLEAU III

Effets de solvant observés Δδ sur les composés érythro et thréo.

Composés	T (°C)	Signal observé	Érythro-*trans*	Thréo-*trans* (A)	Thréo-*cis* (B)
R = R′ = Me........	+25	N—Me	+24	+22	0
		H_α	+18	+15	0
		C—Me	0	+30	+24
R = Me, R′ = IsPr...	— 5	H_α	+16	+12	0
R = Φ, R′ = Me.....	0	H_β	+28	-	— 1,5
		N—Me	+30	-	+ 3

Dans les composés érythro, l'importance du glissement chimique diminue lorsque l'encombrement stérique de R′ augmente (tableau II).

La conformation des composés thréo ou R = Φ sera précisée ultérieurement.

La proportion des invertomères dépend du solvant : la forme *cis* est favorisée dans le benzène et $CFCl_3$ (tableau IV).

TABLEAU IV

Pourcentage de la forme thréo-cis (B) *dans différents solvants.*

R	R′	T (°C)	$CDCl_3$	C_6H_6	$CFCl_3$
Me	Me..........	+25	40	65	-
Me	IsPr.........	— 5	54	80	80
Me	*t* Bu.........	—75	-	-	50
Φ	Me..........	0	70	99	99

Les spectres de RMN sont pris sur un appareil Varian A 60, référence interne TMS; les déplacements chimiques δ, les glissements chimiques Δδ

et les $\Delta\nu_{AB}$ sont exprimés en hertz, les températures en degrés Celsius. Tous les spectres sont donnés dans $CDCl_3$ sauf (*a*) dans $CFCl_3$; les concentrations sont de 0,1 mole de composé pour 1 mole de solvant.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) A. T. Bottini et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5126; F. A. L. Anet et J. M. Osyany, *Ibid.*, 89, 1967, p. 352.

(2) A. B. Turner, H. W. Heine et J. B. Bush, *Ibid.*, 87, 1965, p. 1050; G. Bouteville, Y. Gelas-Mialhé et R. Vessière, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1606; D. J. Anderson, D. C. Horwell et R. S. Atkinson, *J. Chem. Soc.*, série C, 1971, p. 624.

(3) O. C. Dermer et G. E. Ham, *Ethylenimine and other aziridines*, Academic Press Inc., New York, 1969.

(4) L. Wartski, C. Wakselman et A. Sierra Escudéro, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4193.

(5) La synthèse des aziridino-esters a été réalisée en collaboration avec C. Wakselman (à paraître).

(6) T. Wagner-Jauregg et L. Zirngibl, *Annalen*, 668, 1963, p. 30.

(7) S. J. Brois et G. P. Beardsley, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 5113; S. L. Manatt, D. D. Elleman et S. J. Brois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2220.

(8) G. A. Olah et P. J. Szilagyi, *Ibid.*, 91, 1969, p. 2949.

(9) S. J. Brois, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 227.

(10) J. E. Anderson et J. M. Lehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 81; J. M. Lehn et J. Wagner, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 4227.

(11) A. T. Bottini et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5203; S. J. Brois, *Ibid.*, 89, 1967, p. 4242.

(12) J. Seyden-Penne, T. Strzalko et M. Plat, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4597; *Ibid.*, 1966, p. 3611; C. Gilbert et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2410.

(13) T. Yonezawa, I. Morishima et K. Fukuta, *Bull. Chem. Soc.*, 41, 1968, p. 2297.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation sur le ferrocène des deux chlorures d'acide-esters isomères de l'acide α-phényl α-méthyl succinique. Accès aux deux couples de ferrocénylcyclohexénones dérivées. Premiers résultats stéréochimiques.* Note (*) de M. **Hervé des Abbayes**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation sur le ferrocène des deux chlorures d'acide-esters isomères de l'acide α-phényl α-méthyl succinique conduit aisément aux deux esters β-ferrocénoyles correspondants. Chaque acide γ-ferrocénique qui en dérive conduit à un couple de deux cyclohexénones isomères *endo-exo* (couple α-substitué et couple β-substitué : phényl-*endo* méthyl-*exo* et méthyl-*endo* phényl-*exo*). L'attribution de structure et une première étude stéréochimique de ces quatre cétones sont abordées.

L'étude stéréochimique des ferrocénylcyclohexénones de type **1** ou **2**, dissymétriquement substituées sur la chaîne latérale ($R_1 \neq R_2$) a conduit à mettre en évidence une isomérie de type *endo-exo*. Cette étude n'a jusqu'à présent été réalisée que sur des substrats à carbone asymétrique porteur d'un atome d'hydrogène ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ ou C_6H_5, $R_1 = CH_3$ ou C_6H_5, $R_2 = H$) aussi bien en série racémique [(1), (2)] qu'en série optiquement active [(3), (4)].

R_1 R_2 α **1** — R_1 R_2 β **2**

Les cétones de type **1** (avec R_1 ou $R_2 = H$) sont énolisables et le carbone asymétrique α est alors susceptible de se racémiser partiellement. Par ailleurs, peu de résultats ont été publiés sur la stéréochimie des cétones de type **2**, d'accès peu commode.

L'objet de cette Note est de présenter une voie d'accès facile aux deux types de cétones **1** et **2** pour R_1 et $R_2 = CH_3$ et C_6H_5. Les cétones de type **1** ne sont alors plus énolisables et la chiralité du carbone asymétrique α doit *a priori* demeurer invariante. L'obtention aisée et en quantités appréciables des cétones de type **2** (pour R_1 et $R_2 = CH_3$ et C_6H_5) a naturellement conduit à comparer leur stéréochimie à celle des cétones **1**. Seuls seront consignés dans ce premier travail, les résultats acquis en série racémique.

Synthèse des α-phényl α-méthyl et β-phényl β-méthyl ferrocénylcyclohexénones. — La première étape des synthèses de ce type consiste habituellement en la condensation selon Friedel et Crafts d'un anhydride succinique α,α -disubstitué **3** sur le ferrocène. Si $R_1 = R_2 = C_6H_5$

ou CH_3, la littérature ne signale l'isolement que du seul isomère **4** des deux acides cétoniques **4** et **5** théoriquement prévisibles [(5), (6)].

$$Fc + \underset{\mathbf{3}}{R_1R_2C_\alpha(CO)_2O} \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{FcCOCH_2C(R_1)(R_2)—CO_2H} + \underset{\mathbf{5}}{FcCOC(R_1)(R_2)CH_2CO_2H}$$

Cette stéréospécificité de la réaction ne peut cependant pas être attribuée à la disubstitution en α de l'anhydride **3** car pour $R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = CH_3$, nous avons obtenu un mélange des deux acides cétoniques **4** (85 %) et **5** (15 %).

L'usage des chlorures d'acide-esters **6** et **7**, que nous préconisons dans cette Note, se révèle très supérieur à celui de l'anhydride **3**.

$$\underset{\mathbf{6}}{(CH_3)(C_6H_5)C(CO_2CH_3)—CH_2COCl} \qquad \underset{\mathbf{7}}{(CH_3)(C_6H_5)C(COCl)—CH_2CO_2CH_3}$$

La possibilité de disposer des deux chlorures d'acide esters isomères a été assez peu exploitée en synthèse organique, sans doute en raison de l'éventualité d'isomérisation au cours de leur préparation. Cette isomérisation a été effectivement constatée et étudiée dans un travail déjà ancien (7). Le ferrocène, nucléophile puissant, se révèle ici un substrat de choix pour la mise en évidence du manque d'univocité résultant de l'usage des chlorures isomères **6** et **7**. Le tableau suivant, outre qu'il établit la comparaison entre ce procédé et le procédé habituel, montre cependant que la proportion de l'isomère non attendu reste faible; l'isomère escompté est facilement purifiable par simple cristallisation.

TABLEAU I

Réactif	Rdt % global de condensation (isomères **4** et **5**) (*)	% isomère **4** (*) (%)	% isomère **5** (*) (%)
3	45	85	15
6	83	95	5
7	75	9	91

(*) Taux calculés sur les esters méthyliques correspondant à **4** et **5** ($C_{22}H_{22}O_3Fe$, F 90° et 113°).

Après réduction des acides cétoniques **4** et **5** selon Clemmensen, les acides bruts correspondants **8** et **9** sont cyclisés par l'anhydride trifluoroacétique. La cyclisation de l'acide **8** n'est pas stéréospécifique et conduit à un couple de deux cétones diastéréoisomères **10** ($C_{21}H_{20}OFe$, F 145°, 11 %) et **11**

($C_{21}H_{20}OFe$, F 135°, 89 %). De même l'acide **9** fournit le couple **12** ($C_{21}H_{20}OFe$, F 151°, 40 %), **13** ($C_{21}H_{20}OFe$, F 107°, 60 %), avec une stéréosélectivité cependant nettement moins accusée.

TABLEAU II

$FcCH_2CH_2C(C_6H_5)(CH_3)—CO_2H$ → **10** + **11**

8 **10** **11**

$FcCH_2C(C_6H_5)(CH_3)CH_2CO_2H$ → **12** + **13**

9 **12** **13**

ATTRIBUTION DE STRUCTURE DES QUATRE CÉTONES **10, 11, 12, 13.** — Les résultats suivants conduisent à proposer les structures figurant au tableau II pour les cétones **10, 11, 12, 13.**

Tout d'abord, une corrélation chimique a été établie entre chaque cétone α-substituée et son homologue β-substituée. C'est ainsi que, par réduction complète ($LiAlH_4$, $AlCl_3$), les cétones **10** et **12** conduisent au même carbure **14** ($C_{21}H_{22}Fe$, liq.). De même, les cétones **11** et **13** donnent le carbure **15** ($C_{21}H_{22}Fe$, F 101°).

14 **15**

Les spectres de RMN [8] de ces composés ont été établis (solvant $CDCl_3$, réf. interne T. M. S.). Un examen des modèles moléculaires conduit à admettre que la conformation la plus probable pour le substituant *endo* est équatoriale et que, par conséquent, le substituant *exo* doit se trouver en position axiale. Le substituant phényl-*endo* doit dans ces conditions provoquer un déplacement chimique plus faible des protons du cycle cyclopentadiénique non substitué que le substituant phényl-*exo*. Le tableau suivant montre les déplacements chimiques observés et les attributions de configuration qui en résultent.

On remarquera que, d'après cette attribution, la cyclisation des acides **8** et **9** conduit préférentiellement aux isomères phényl-*endo* (tableau III), ce qui est *a priori* surprenant, si on admet que le groupement phényle a un encombrement stérique plus grand que le méthyle. Cette réaction est en réalité contrôlée cinétiquement; le résultat annoncé est en accord avec la conformation de l'état de transition proposé par Schlögl [9] pour ce type de cyclisations.

TABLEAU III

Substance	δ C_5H_5	Attribution de configuration du groupement phényle
10.	4,22	*exo*
11.	4,10	*endo*
12.	4,13	*exo*
13.	4,08	*endo*
14.	4,03	*exo*
15.	4,00	*endo*

L'épimérisation de ces quatre cétones (**10** $\rightleftharpoons$ **11** et **12** $\rightleftharpoons$ **13**) a été réalisée dans les conditions de Slocum [10] ($CH_3NO_2 + AlCl_3$). Les premiers résultats montrent que l'isomère phényl-*exo* reste prépondérant, quelle que soit la cétone de départ (α-substituée ou β-substituée, phényl-*endo* ou phényl-*exo*).

La synthèse des cétones **10, 11, 12, 13** optiquement actives est en voie d'achèvement, ainsi que l'établissement de leur configuration absolue. Ces travaux seront présentés ultérieurement.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) B. Gautheron et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 273.
(2) B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3370.
(3) B. Gautheron, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1359.
(4) B. Gautheron et R. Broussier, *Tetrahedron Lett.*, 1971, p. 513.
(5) J. Tirouflet, B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 96.
(6) Ce résultat est également annoncé lorsque l'on oppose le benzène à l'anhydride α, α-diméthyl succinique (G. A. Olah, Friedel et Crafts and *Related Reactions*, Intersci. Publish., New York, III, Part. I, p. 535). Par contre, ce même anhydride, opposé au cymantrène, conduit aux deux acides cétoniques isomères attendus (M. Le Plouzennec, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 290).
(7) B. H. Chase et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 553.
(8) Spectromètre « Varian » A-60-A, 60 MHz.
(9) H. Falk, K. Schlogl, *Monatsch. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.
(10) D. W. Slocum, S. P. Tucker et T. R. Engelmann, *Tetrahedron Lett.*, 1970, p. 621.

Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ile-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de la diphényl-1.4 butène-2 one-1 en diphényl-1.4 butène-3 one-1.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Pradère** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions entre la chloro-3 phényl-1 propénone-1 et le dibenzylcadmium d'une part, entre la N, N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1 et le chlorure de benzylmagnésium d'autre part, conduisent à la diphényl-1.4 butène-3 one-1 au lieu de la diphényl-1.4 butène-2 one-1 normalement attendue.

Dans le cadre de nos recherches sur les α-dithiopyrones [1], nous avons été amenés à nous intéresser aux cétones propényliques du type $R-CO-CH=CH-CH_2-R$. Les essais de préparation du premier composé : $C_6H_5-CO-CH=CH-CH_2-C_6H_5$, nous mettent en présence d'un phénomène d'isomérisation.

1. Action de la chloro-3 phényl-1 propénone-1 sur le dibenzylcadmium. — La chloro-3 phényl-1 propénone est obtenue selon Kotchetkov [2]. Le chlorure de benzoyle s'additionne à l'acétylène en présence de chlorure d'aluminium, dans le dichloroéthane :

$$C_6H_5-CO-Cl + HC{\equiv}CH \rightarrow C_6H_5-CO-CH=CH-Cl$$

Le dibenzylcadmium est fourni par réaction du chlorure de benzylmagnésium sur le chlorure de cadmium [3] :

$$2\,C_6H_5-CH_2-Mg-Cl + CdCl_2 \rightarrow (C_6H_5-CH_2)_2Cd + 2\,MgCl_2$$

Opposé à la chloro-3 phényl-1 propénone, le dibenzylcadmium conduit à la diphényl-1.4 butène-3 one-1 au lieu de la diphényl-1.4 butène-2 one-1 attendue :

$$2\,C_6H_5-CO-CH=CH-Cl + (C_6H_5-CH_2)_2Cd$$
$$\rightarrow 2\,C_6H_5-CO-CH_2-CH=CH-C_6H_5 + CdCl_2$$
$$\not\rightarrow C_6H_5-CO-CH=CH-CH_2-C_6H_5$$

Diphényl-1.4 butène-3 one-1 : Cristaux blancs floconneux, F 92-93°.

Analyse : $C_{16}H_{14}O$, calculé %, C 86,45; H 6,34; trouvé %, C 86,67; H 6,41.

Le spectre de RMN montre que les protons éthyléniques sont couplés de 15,8 Hz, valeur en bon accord avec une configuration *trans*.

2. Action de la N, N-diéthylamino-3 phényl-1 propénone-1 sur le chlorure de benzylmagnésium. — La seconde méthode employée s'inspire des réactions magnésiennes effectuées par T. Cuvigny et H. Normant [4] sur les aminopropénones. Les auteurs ont constaté que

l'addition 1-4 du magnésien sur l'aminopropénone est générale. L'hydrolyse ultérieure fournit une cétone éthylénique. En aucun cas, il n'y a addition du réactif de Grignard sur le groupement carbonyle :

$$\mathrm{R{-}CO{-}CH{=}CH{-}N{<}} \xrightarrow{\mathrm{R'MgX}} \mathrm{R{-}\underset{\displaystyle OMgX}{C}{=}CH{-}CH(N{<})R'}$$

$$\xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{R{-}CO{-}CH{=}CH{-}R' + HN{<}}$$

Nous avons opposé l'aminopropénone résultant de la réaction entre la chloro-3 phényl-1 propénone et la diéthylamine au chlorure de benzylmagnésium. On aboutit, comme précédemment à la diphényl-1.4 butène-3 one-1 :

$$\mathrm{C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH{-}Cl} \xrightarrow{\mathrm{HN(C_2H_5)_2}} \mathrm{C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH{-}N(C_2H_5)_2}$$

$$\xrightarrow[(2)\ \mathrm{H_2O}]{(1)\ \mathrm{C_6H_5CH_2MgCl}} \mathrm{C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C_6H_5}$$

3. Synthèse univoque de la *trans*-diphényl-1.4 butène-3 one-1. — Les isomères éthyléniques *cis* et *trans* de la diphényl-1.4 butène-3 one-1 sont décrits.

L'isomère *cis*, fondant à 53-54°, a été obtenu en 1967 par Padwa et coll. [5].

La synthèse de l'isomère *trans* a été effectuée dès 1907 par Wieland et Stenzl [6]. Nous avons reproduit cette dernière synthèse en tenant compte des légères modifications introduites par Padwa :

$$\mathrm{C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5} + \mathrm{N_2O_4} \rightarrow \mathrm{C_6H_5{-}CH(NO_2){-}CH{=}CH{-}CH(NO_2){-}C_6H_5}$$

$$\xrightarrow{\mathrm{NH_3}} \mathrm{\overset{e}{C_6H_5}{-}C(NO_2){=}CH_a{-}CH_b{=}CH_c{-}\overset{d}{C_6H_5}} \xrightarrow[\mathrm{H_3O^+}]{\mathrm{SnCl_2}} \mathrm{C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C_6H_5}$$

Spectre de RMN du diphényl-1.4 nitro-1 butadiène-1.3 : H_b : 6,59.10⁻⁶, doublet dédoublé, $J_{H_a-H_b} = 10,8$ Hz, $J_{H_b-H_c} = 15,4$ Hz; H_c : $7,07.10^{-6}$, doublet; 5 H_d : 7,13 à $7,30.10^{-6}$, multiplet; 5 H_e : 7,31 à $7,50.10^{-6}$, multiplet; H_a : $7,91.10^{-6}$, doublet.

Le spectre infrarouge de la *trans*-diphényl-1.4 butène-3 one-1 ci-dessus est identique aux spectres des deux échantillons fournis par les voies organométalliques.

4. CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE SUR LA *trans*-DIPHÉNYL-1.4 BUTÈNE-3 ONE-1. — Le comportement de l'anion résonnant

$$C_6H_5—C(O^{\ominus})=CH—CH=CH—C_6H_5$$

vis-à-vis de la protonation laissait penser que le carbone 2 serait un site privilégié d'activité nucléophile. Ceci a été confirmé par sa réaction de condensation sur le sulfure de carbone :

$$C_6H_5—CO—CH_2—CH=CH—C_6H_5 \xrightarrow[(2)\ ICH_3]{(1)\ CS_2,\ B^{\ominus}} \overset{a}{C_6H_5}—C(=O)—C(=C(SCH_3)_2)—C(H_b)=C(H_c)—\overset{d}{C_6H_5}$$

[*Bis* (*méthylthio*) *méthylène*]-2 *diphényl*-1.4 *butène*-3 *one*-1 : Cristaux orangés, F 122-124°.

Analyse : $C_{19}H_{18}OS_2$, calculé %, C 69,89; H 5,55; S 19,64; trouvé %, C 69,67; H 5,34; S 19,55.

Spectre de RMN : 3 H de SCH_3, 3 H de SCH_3 : $2,08.10^{-6}$ et $2,38.10^{-6}$, deux singulets; H_a : $6,36.10^{-6}$, doublet, $J_{H_a-H_b} = 16,4$ Hz; H_b : $7,60.10^{-6}$, doublet; 5 H_d et 3 H_a méta et para : 7,10 à $7,55.10^{-6}$, multiplet; 2 H_a ortho : 7,83 à $8,03.10^{-6}$, multiplet.

La synthèse de styryl-5 dithiole-1.2 thiones-3 du type :

$$C_6H_5—CH=CH—\text{(dithiole-1.2 thione-3, R en 4)}$$

(S—S ; C=S ; R)

a été décrite antérieurement [(7), (8)]. Il ne semble pas que les styryl-4 dithiole-1.2 thiones-3 aient été signalées. En traitant la [*bis* (méthylthio) méthylène]-2 diphényl-1.4 butène-3 one-1 par le pentasulfure de phosphore, nous avons à la fois comblé cette lacune et indirectement confirmé la structure du dérivé diméthylé :

$$C_6H_5—CO—C(=C(SCH_3)_2)—CH=CH—C_6H_5 \xrightarrow{P_4S_{10}} \text{dithiole-1.2 thione-3 : } \overset{a}{C_5H_6} \text{ en 5, } C(H_b)=C(H_c)—\overset{d}{C_6H_5} \text{ en 4}$$

Phényl-5 *styryl*-4 *dithiole*-1.2 *thione*-3 : Cristaux orangés, F 125-128°; Rdt 28 %.

Analyse : $C_{17}H_{12}S_3$, calculé %, C 65,34; H 3,87; S 30,78; trouvé %, C 65,13; H 3,76; S 30,69.

Spectre de RMN : H_b : $6{,}90.10^{-6}$, doublet, $J_{H_b-H_c} = 16{,}8$ Hz; 5 H_d : $7{,}23.10^{-6}$, singulet; H_c : $7{,}26.10^{-6}$, doublet; 5 H_a : $7{,}49.10^{-6}$, singulet.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 637; 269, série C, 1969, p. 1059; J.-P. Pradère, A. Guénec, G. Duguay, J.-P. Guemas et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 929.

(2) N. K. Kotchetkov, A. Khorlin et M. Karpeiskii, *Z. Obshch. Khim.*, 26, 1956, p. 595; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 13799.

(3) G. Martin, *Ann. Chim.*, 13, 1959, p. 541.

(4) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 515.

(5) A. Padwa, D. Cumrine, R. Hartman et R. Layton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4435.

(6) G. Wieland et R. Stenzl, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 4825.

(7) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 517.

(8) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2182 et 2187.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système d'équations thermodynamiques pour la capacité calorifique et la pression de vapeur de l'iode solide et liquide.* Note (*) de M. **A. Bernard Lindenberg**, transmise par M. Georges Champetier.

Variation de la capacité calorifique de l'iode solide a partir de 0°C. — Deux formules, d'allure sensiblement différente, furent proposées par les auteurs pour rendre compte de l'évolution de la chaleur spécifique de l'iode solide à partir de 25°C. L'une, basée sur les mesures effectuées par Frederick et Hildebrand [1], s'écrit

$$C_p = 13{,}07 + 3{,}21\,(t - 25)^2/10^4,$$

C_p désignant la capacité calorifique molaire à pression constante, et t la température en degrés centigrades. L'autre, simplement linéaire, est le fruit d'une compilation analytique des résultats de mesure de plusieurs auteurs [2], et s'exprime :

$$C_p = 9{,}59 + 11{,}9\,T/10^3,$$

T étant mesuré en °K.

En se basant sur les données d'expérience plus récentes de Shirley et Giauque [3], nous avons pu établir l'équation ci-après, plus conforme à la théorie de la chaleur spécifique des corps, valable à partir de 0°C.

Tableau I

C_p de l'iode solide $= - 1{,}6758 + 0{,}037\,T + 320\,710/T^2$

°K	$C_{p\ \mathrm{obs}}$	$C_{p\ \mathrm{calc}}$	°K	$C_{p\ \mathrm{obs}}$	$C_{p\ \mathrm{calc}}$
273,32.........	12,73	12,73	311,19.........	13,15	13,15
291,14.........	12,88	12,88	320,0..........	(13,313)	13,296
298,15.........	(13,011)	12,9635	321,93.........	13,33	13,33
300,0..........	(13,027)	13,1315	325,0..........	(13,404)	13,3855
310,0..........	(13,145)	13,1315	330,0..........	(13,488)	13,484

Nota. — Les nombres entre parenthèses correspondent à des valeurs *interpolées* par les auteurs [3].

A noter qu'au point triple de fusion de l'iode, à 386,8 K, la valeur de C_p serait de 14,8 cal/mole, intermédiaire donc entre celle que l'on obtient à l'aide de la formule de Hildebrand (15,6) et celle que fournit la formule linéaire (14,2).

En combinant l'équation dégagée pour C_p de l'iode solide avec celle actuellement admise [2] pour l'iode gazeux, l'on obtient :

$$\Delta C_p \textit{ solide-gaz} = -10,6158 + 0,03685\,T - 337\,710/T^2,$$

dont voici quelques données de calcul :

°K	ΔC_p	K°	ΔC_p
273,15	3,979	343,15	4,9
283,15	4,033	353,15	5,109
298,15	4,173	363,15	5,33
308,15	4,229	373,15	5,564
323,15	4,53	383,15	5,8075
333,15	4,707	386,75 (p. F.)	5,89

Nota. — C'est à l'aide de ces nombres qu'ont été établies les valeurs *moyennes* de ΔC_p *solide-gaz* dans les intervalles de température spécifiés plus loin (tabl. II).

Système d'équations pour la pression de vapeur de l'iode solide. — En se basant sur leurs propres déterminations calorimétriques concernant l'iode solide et les fonctions thermodynamiques antérieurement établies pour l'iode gazeux [4], Shirley et Giauque (*loc. cit.*), à l'aide des pressions de vapeurs de l'iode solide connues avec précision de 0 à 95°C [[5], [6]], arrivent à assigner la valeur de 15 658 cal/mole à la chaleur de sublimation de l'iode à 0° K (H_0^0), la chaleur de sublimation à la température T étant donnée par

$$\Delta H_{\text{subl}} = H_0^0 + (\Delta H^0_{T\,\text{gaz}} - \Delta H^0_{T\,\text{solide}}).$$

Nous avons alors entrepris de dégager les équations thermodynamiques du type :

$$R \ln P_{\text{atm}} = A - \Delta C_p \ln T - \frac{B}{T},$$

implicitement contenues dans les données des auteurs américains, établies avec des valeurs référentielles suivantes à 298,15 K :

S^0 gaz = 62,288 u. e.; S^0 solide = 27,758 u. e.; ΔS^0 solide-gaz = 34,53 u. e.;
ΔH^0 solide = 3154 cal/mole; ΔH^0 gaz = 2 418 cal/mole;
ΔH^0 solide-gaz = 736 cal/mole.

Nous étions en outre amené à adopter les valeurs numériques des auteurs concernant les constantes naturelles (en particulier, R = 1,9869; R ln 10 = 4,575). Nous avons toutefois trouvé plus conforme aux résultats de pression de vapeur enregistrés que d'assigner la valeur de 15 660 cal/mole à H_0^0, ce qui confère la valeur de 14 924 cal/mole à la chaleur de sublimation à 25°C.

De 0 à 70°C, notons-le, les valeurs de ΔC_p figurant dans le tableau II correspondent assez exactement à celles impliquées dans les données des auteurs cités: ce qui atteste la validité de la formule utilisée pour le calcul de ce paramètre. Au-delà de 70°C, les valeurs des auteurs, moins régulières,

TABLEAU II

Système d'équations pour la pression de vapeur de l'iode solide

$$R \ln P_{atm} = A - \Delta C_p \ln T - \frac{B}{T}$$

$A = \Delta S^0 + \Delta C_p (1 + \ln T)$; $B = \Delta H_{subl} + \Delta C_p T$; $0°C = 273,15° K$

	A	C	B
De 0 à 10°C	61,32555	4,0	16 118,1
10 à 25	61,99015	4,1	16 146,415
25 à 35	62,65991	4,2	16 176,23
35 à 50	64,00607	4,4	16 237,86
50 à 60	65,31169	4,6	16 302,49
60 à 70	66,72341	4,8	16 369,12
70 à 80	68,09104	5,0	16 437,75
80 à 90	69,60176	5,22	16 515,443
90 à 100	71,18757	5,45	16 598,968

divergent quelque peu des nôtres. Aussi, les pressions de vapeur calculées à l'aide du système d'équations élaboré sont en meilleur accord avec les pressions observées [(5), (6), (7)] que ne le laisse apparaître le tableau comparatif des auteurs américains (10).

ÉQUATION SEMI-EMPIRIQUE POUR LA PRESSION DE VAPEUR DE L'IODE LIQUIDE. — En considérant la valeur de C_p de l'iode liquide, fixe par ailleurs, comme étant égale à 19,2 cal/mole (2), celle de ΔC_p *liquide-gaz* se trouve être de 10,3, très sensiblement, sur tout parcours du liquidus.

On calcule alors $R \ln P$ à 386,75 K — point triple de fusion de l'iode — par la dernière équation du tableau II, pour poser

$$R \ln P_{solide} = -4,2015 = R \ln P_{liquide}$$
$$= 10,3 \ln (T_É/386,75) - B\,(1/386,75 - 1/T_É).$$

Or, après examen et analyse de probabilité statique des données de la littérature concernant la pression de vapeur de l'iode liquide — moins

TABLEAU III

$\lg p_{mm}$ (de l'iode liquide) $= 23,743 - 5,184 \lg T - 3\,236,07/T$

°K	p (mmm) observé	p (mmm) calculé	Écart (%)
386,75 (F)	–	91,715	–
389,6	100	101,65	—1,6
432,9	400	398,15	+0,5
439,7	475	479,85	—1,0
453,85	680,5	690,7	—1,5
457,55	764,2	756,25	+1,0
457,75 (É)	–	760,0	–

Nota. — Les deux premiers résultats rapportés constituent des moyennes tirées des mesures de différents auteurs par Stull (8). Les trois résultats suivants sont dus à (9).

précises en général que celles concernant l'iode solide — la température d'ébullition de l'iode ne saurait être inférieure à 457,75 K. La valeur du paramètre B se trouve de ce fait fixée à 14 805, et on a :

$$R \ln P_{atm} = 95,44419 - 10,3 \ln T - 14\,805,02/T,$$

dont voici quelques données de comparaison (Tableau III).

L'équation proposée, on le voit, vérifie les données d'expérience avec une erreur relative de ± 1 % environ.

Voici enfin, en résumé, les valeurs thermodynamiques caractéristiques fournies par le système d'équation établi pour l'iode solide et liquide :

ΔH_{subl}	à 386,75 K (F)...............	14 491,2 cal/mole
ΔH_{vapor}	»	10 821,5 »
ΔH_{fusion}	»	3 669,7 »
ΔH_{vapor}	à 457,75 K (É)...............	10 090,2 »

En particulier, la chaleur de fusion s'avère être notablement inférieure à celle (3 740 cal/mole) indiquée par Hildebrand [1], plus proche, en revanche, de la première mesure directe de Person de 3 650 cal/mole.

Équation pour la solubilité idéale de l'iode solide. — Entre 0 et 113,6°C — en admettant que la capacité calorifique de l'iode en surfusion soit la même que celle de l'iode liquide normal — la valeur moyenne de ΔC_p *liquide-solide* serait de 5,4 cal/mole.

Dans ce cas, avec $T_F = 386,75$ et $\Delta H_F = 3\,670$, la solubilité idéale de l'iode solide, exprimée en fraction molaire X_i, sera donnée par

$$R \ln X_i = -28,082665 + 5,4 \ln T - 1581,55/T.$$

Ainsi pour, fixer les idées, X_i montrerait la valeur de 0, 2675 à 25°C, le nombre proposé (Hildebrad) étant de 0,258.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) K. J. Frederick et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1436.
(2) K. R. Kelley, *U. S. Bureau Mines Bull.*, n° 584, 1960, p. 91.
(3) D. A. Shirley et W. F. Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4778.
(4) National Bureau of Standards, série III, juin 1948, mars 1954.
(5) G. P. Baxter, Ch. Hickley et W. C. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 29, 1907, p. 127.
(6) G. P. Baxter et M. R. Grose, *Ibid.*, 37, 1915, p. 1061.
(7) J. Gillepsie et L. H. D. Fraser, *Ibid.*, 58, 1936, p. 2260.
(8) R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 541.
(9) Ramsay et Young, *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 453.
(10) La démonstration en sera faite dans un Mémoire à paraître.

Laboratoire de Biochimie physique,
Centre Delépine, C. N. R. S.,
45-Orléans-02,
Loiret.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la structure d'un carbone vitreux par microscopie électronique.* Note (*) de Mlle **Angéline Fourdeux** et M. **Wilhelm Ruland**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les résultats d'une étude par microscopie électronique en fond clair et en fond noir démontrent la ressemblance entre la structure des carbones vitreux et celle des fibres de carbone.

Dans les Notes (1), (2) précédentes, nous avons relaté plusieurs observations qui nous ont permis d'élaborer un modèle de la structure des fibres de carbone.

Dès le début de cette étude, nous avons remarqué une ressemblance frappante entre certaines caractéristiques fondamentales des fibres de carbone et celles des carbones isotropes non graphitables. Nous présentons dans cette Note les résultats d'une étude par microscopie électronique d'un carbone vitreux, type classique de carbone non graphitable isotrope. Ces résultats apportent des confirmations supplémentaires de la ressemblance entre la structure du carbone vitreux et celle des fibres.

Les préparations ont été faites à partir d'un échantillon de carbone vitreux produit par la firme « Lockheed » (LMSC 3000). Ce carbone se distingue des autres carbones vitreux, dont nous avons disposé jusqu'ici, par l'homogénéité de sa microstructure. Des fragments de l'échantillon broyé ont été dispersés dans un mélange d'alcool et d'eau, à l'aide d'un appareil à ultrasons, et récupérés sur une membrane de carbone. La figure 1 montre une micrographie en fond clair d'un tel fragment. La texture qui apparaît sur ce cliché ressemble fortement à une interpénétration de rubans formant une espèce de feutre sans anisotropie apparente. La dimension des taches noires, dues probablement à des domaines qui se trouvent en position de réflexion de Bragg, est de l'ordre de 50 Å.

La figure 2 montre une micrographie en fond noir du même fragment, prise à partir de la portion de l'anneau (002) indiquée sur le cliché de diffraction. On distingue un grand nombre de domaines présentant des dimensions moyennes d'environ 50×200 Å. Leur plus grande dimension est orientée perpendiculairement à la direction du vecteur de diffraction de la portion de l'anneau (002) utilisée pour former l'image.

La figure 3 montre une micrographie en fond noir du même fragment, prise à partir d'une autre portion de l'anneau (002). On observe le même type et la même densité de domaines que sur la figure 2. Toutefois, l'orientation de la plus grande dimension des domaines a suivi le changement de direction du vecteur de diffraction.

La figure 4 reproduit à plus grande échelle une partie de la figure 3. On observe un grand nombre de stries perpendiculaires à la plus grande dimension des domaines. Cette striation rappelle les figures de moiré mises en évidence dans les micrographies en fond noir des fibres de carbone [2].

Les résultats obtenus nous semblent confirmer l'hypothèse déjà énoncée antérieurement [1], d'après laquelle l'applicabilité du modèle de structure constitué de rubans graphitiques n'est pas limitée aux fibres de carbone mais s'étend à l'ensemble des carbones non graphitables.

(*) Séance du 27 septembre 1971.

(1) A. Fourdeux, C. Herinckx, R. Perret et W. Ruland, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1597.

(2) A. Fourdeux, R. Perret et W. Ruland, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1495.

« Union Carbide »
European Research Associates, S. A.,
95, *rue Gatti de Gamond*,
B-1180, *Bruxelles, Belgique.*

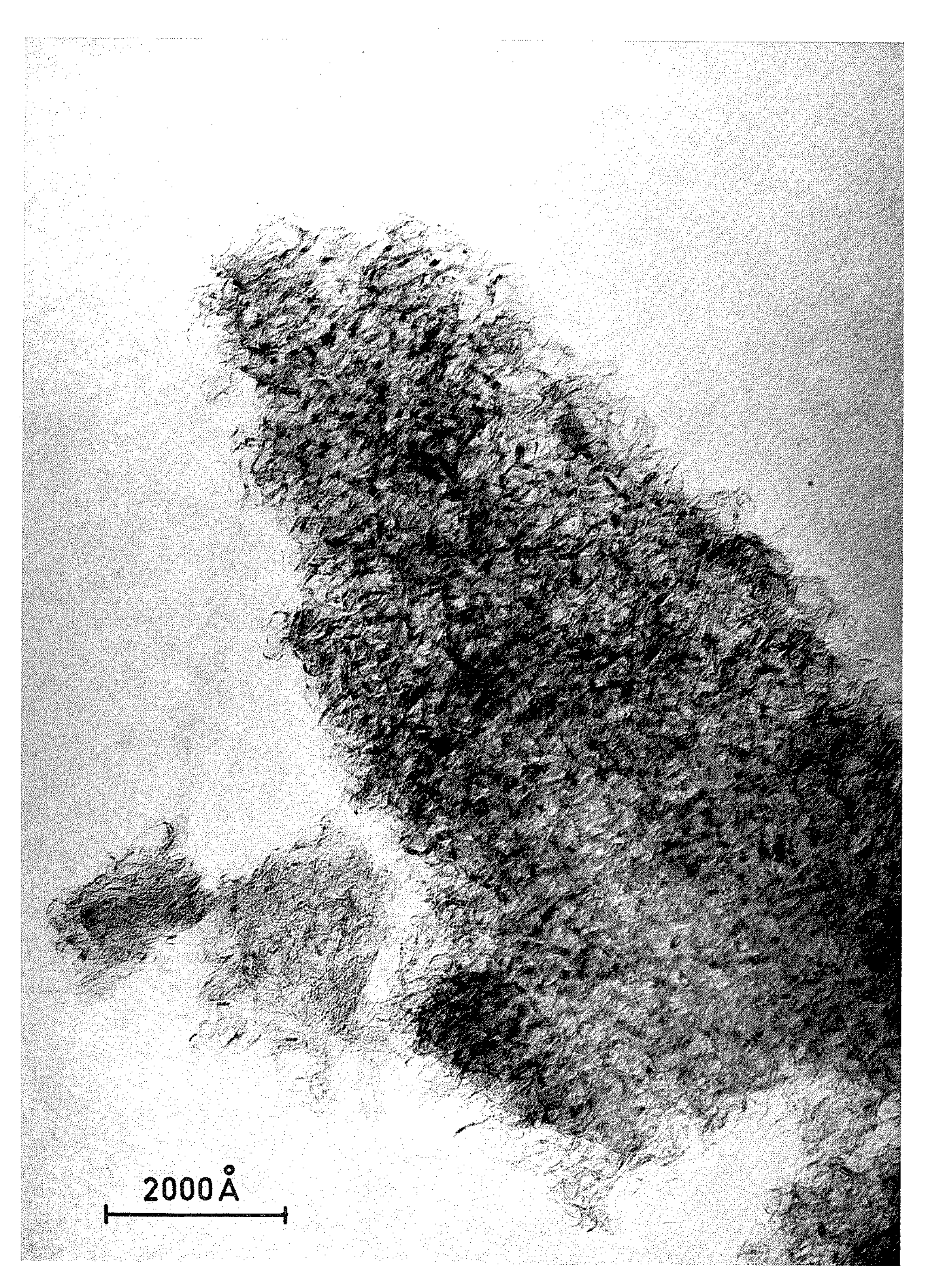


Fig. 1



Fig. 2

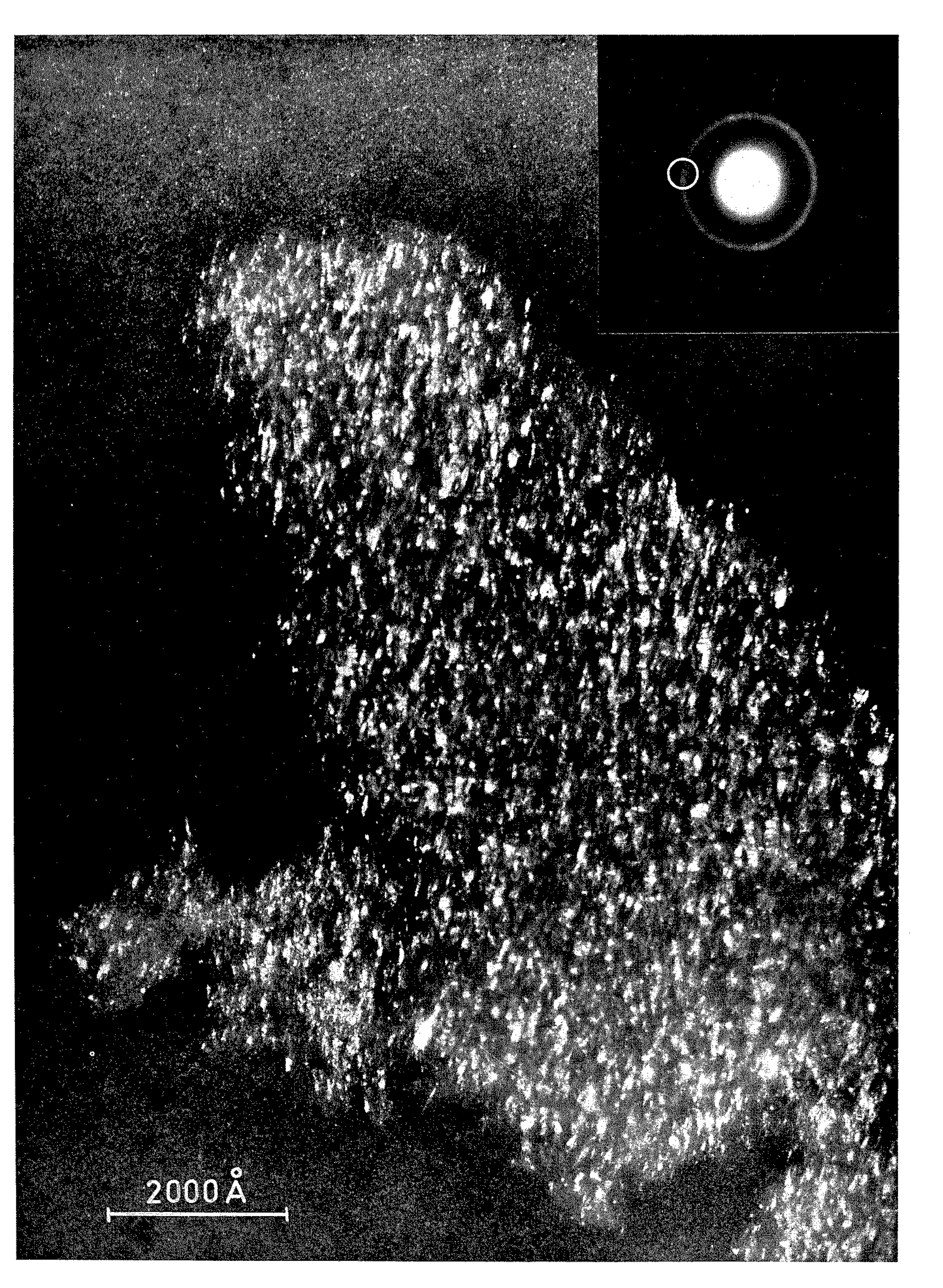


Fig. 3

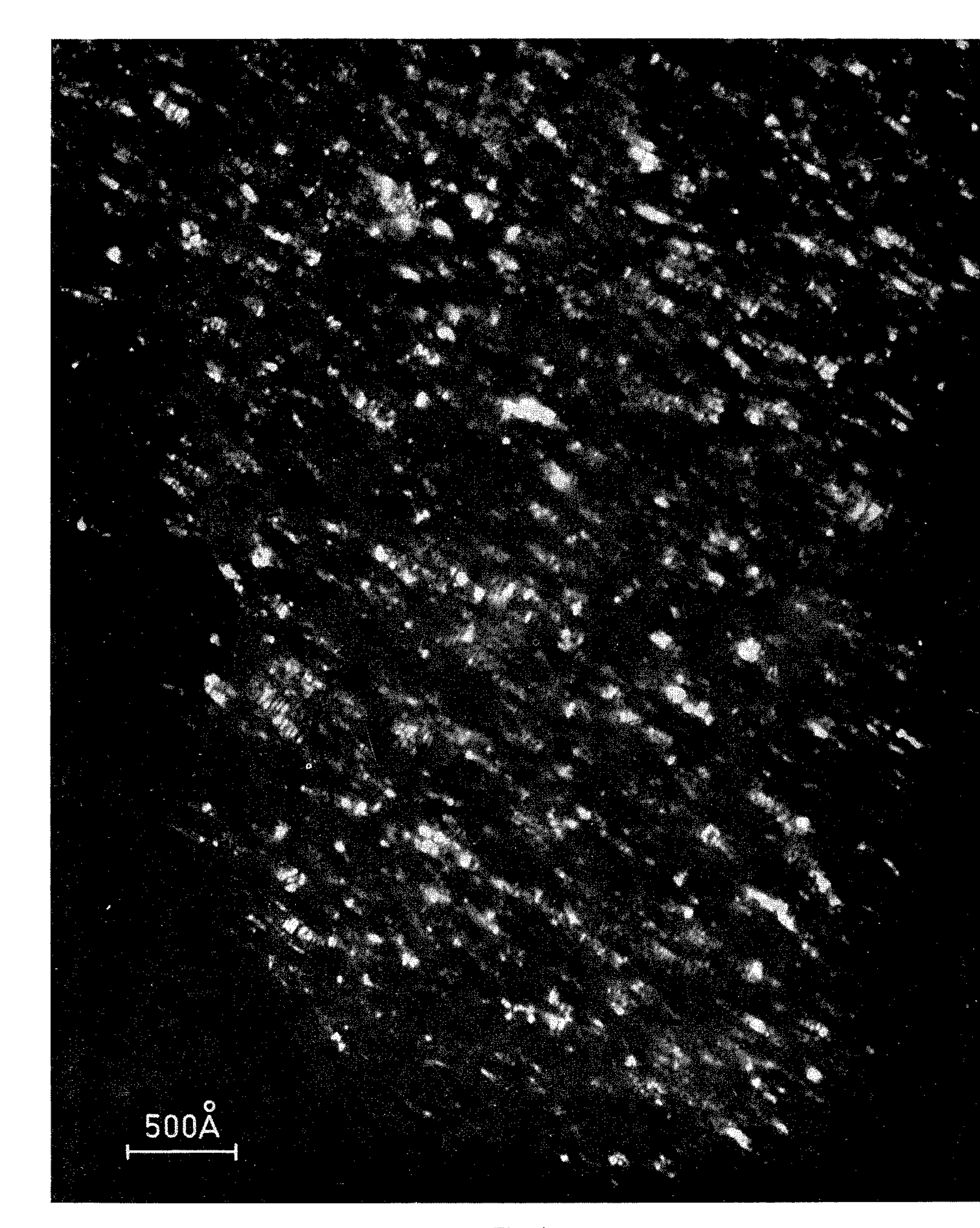


Fig. 4

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Combustion du nitrate d'ammonium.* Note (*) de M. **Michel-Louis Bernard**, présentée par M. Paul Laffitte.

La théorie proposée récemment sur la combustion des propergols à base de perchlorate d'ammonium a été appliquée à la combustion du nitrate d'ammonium. On peut rendre compte ainsi de la loi linéaire, et de ses diverses modifications par les catalyseurs.

Dans de précédentes communications [(1), (2), (3)] nous avons proposé une théorie de la combustion du perchlorate d'ammonium et des propergols associés. Selon cette théorie, la vitesse d'ablation est contrôlée par une réaction, dans la surface en combustion, de l'acide perchlorique adsorbé issu de la décomposition du perchlorate. La présente Note a pour objet de généraliser à la combustion du nitrate d'ammonium. Celle-ci est souvent régie par des lois linéaires.

Par exemple (4), avec une addition de 7 % de NaCl, suivant la pression P on observe les lois suivantes de la vitesse v :

pour $12 < P < 200$ atm : $v\,(g/cm^2/s) = 0{,}0073\,P\,(atm)$;

pour $P > 200$ atm : $v\,(g/cm^2/s) = 1{,}43 + 0{,}0013\,P\,(atm)$.

Avec $BaCl_2$ nous avons des lois analogues. Avec d'autres additifs tel que Cr_2O_3, la loi $v = f(P)$ présente un maximum suivi d'un minimum.

Pour rendre compte de la proportionnalité de la vitesse de combustion à la pression, Chaiken (5) a proposé une théorie où il considère le transfert de chaleur à travers une couche thermique au voisinage de la surface associé à la décomposition de l'oxydant. Toutefois, cette théorie ne permet pas d'expliquer les diverses variantes de la loi linéaire évoquées plus haut.

Négligeant le rôle du transfert de masse et de chaleur, nous considérerons que la vitesse de combustion est contrôlée par une réaction de surface selon les hypothèses suivantes :

— la réaction primaire de décomposition du nitrate forme de l'acide nitrique et de l'ammoniac à la surface [Mme Glaskova (4), Chaiken (5), Kopen, Jansen et Van den Berg (6)];

— ces espèces formées se trouvent à l'état adsorbé ainsi que l'a suggéré Chaiken, d'après les expériences de pyrolyse d'Andersen et coll. (7). D'après ces auteurs, la pyrolyse du nitrate d'ammonium fournit uniquement $HNO_3 + NH_3$. L'énergie d'activation globale de la réaction ($E = 7100$ cal/mole) serait imputable à l'étape de désorption de HNO_3;

— l'acide nitrique se décompose alors en phase gazeuse pour donner des radicaux $OH^{\cdot}$ et $NO_2^{\cdot}$ qui réagissent sur l'ammoniac [Koper, Jansen et Van den Berg [6]].

Le schéma cinétique que nous avons retenu est le suivant :

$$\begin{array}{ccccc} NH_4NO_3 & \rightarrow & HNO_{3\,ads} & \xrightarrow[k_s]{(+NH_{3\,ads})} & \text{combustion} \\ & & k_d \downarrow\uparrow k_a & & \\ & & HNO_{3\,gaz} & & \end{array}$$

L'étape régulatrice de la vitesse d'ablation est la vitesse de décomposition de l'acide nitrique adsorbé selon l'ordre superficiel égal à un. Le recouvrement θ_A de la surface en HNO_3 s'écrit :

$$\theta_A = \frac{k_a P_A}{k_d + k_s + k_a P_A},$$

où k_d est la constante de désorption; k_a, la constante d'adsorption; k_s, la constante de vitesse et P_A, la pression partielle, relatives à l'acide nitrique. De plus, $k_d \ll k_s + k_a P_A$ (énergie d'activation de désorption élevée) et l'expression se simplifie, la vitesse d'ablation devenant égale à [8] :

(I) $$\boxed{v_B = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k_s \frac{k_a P_A}{k_s + k_a P_A},}$$

où S (Φ, ε) est la surface de réaction; S_0, la section droite du bloc; M, la masse molaire du nitrate d'ammonium et ρ sa densité.

Deux cas sont à considérer selon que le nitrate d'ammoniuï est pur ou additionné de catalyseur;

Combustion du nitrate d'ammonium pur. — On sait que la combustion de ce corps est lente et très peu influencée par la pression. L'équation générale (I) se simplifie du fait qu'en l'absence de catalyseur la vitesse de la réaction superficielle est lente. On peut donc poser : $k_s \ll k_a P_A$, d'où

(II) $$v_B = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k_s,$$

expression qui traduit les faits expérimentaux.

Combustion du nitrate d'ammonium additionné de catalyseur. — On sait que l'action d'un catalyseur (chlorure, chromate, nitrate) a pour effet d'augmenter la vitesse de combustion du nitrate d'ammonium et de le rendre sensible à la pression. On sait aussi que les additifs cités catalysent également la décomposition de l'acide nitrique. On peut donc supposer que le terme k_s n'est plus négligeable. L'expression (I) sera alors valable.

Deux cas peuvent se présenter selon le domaine de pression considéré :

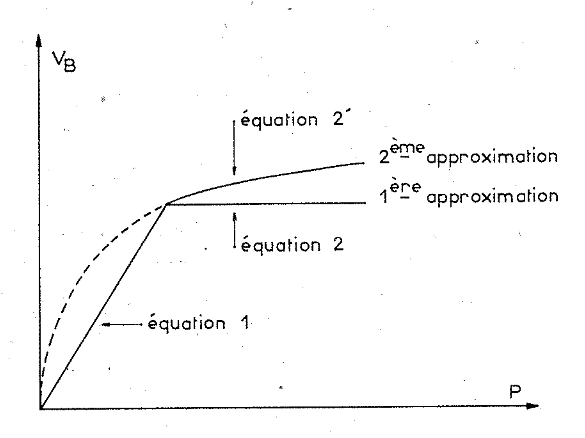
— *aux faibles pressions* ($k'_s \gg k_a P_A$), *la vitesse de combustion sera proportionnelle à la pression :*

$$v_B = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k_a P_A; \quad \text{(III)}$$

— *aux pressions élevées* ($k_s \ll k_a P_A$), *la vitesse sera alors indépendante de la pression :*

$$v_B = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k'_s. \quad \text{(II')}$$

En fait, aux fortes pressions, avec ou sans catalyseur, la combustion reste légèrement sensible à la pression, et on peut en rendre compte à



partir des équations (II) et (II') en introduisant une seconde approximation à notre théorie comme dans le cas du perchlorate d'ammonium [1]. Les constantes de vitesse k_a et k_s dépendent en effet de la pression puisque l'adsorption et la réaction de l'espèce active (HNO_3) se font, soit à la température d'équilibre de la dissociation :

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows HNO_3 + NH_3,$$

soit à celle de la fusion du nitrate, équilibres qui sont reliés à la pression totale P par des expressions de la forme : $\log P/P_0 = A - (B/T_s)$. L'équation (II') devient alors :

$$v_B = \frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} k_s^0 \exp\left(-\frac{AE_s}{RB}\right) P^{+\frac{E_s}{RB}},$$

ce qui traduit la sensibilité résiduelle à la pression (figure ci-dessus).

Enfin, le passage d'un équilibre à un autre dans la surface permet de rendre compte d'anomalies dans la courbe $\varphi_B = f(P)$ pouvant se traduire par l'existence d'extremums.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) M. L. Bernard, J. L. Gustin et J. L. Martin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 720.

(2) M. L. Bernard, J. L. Gustin et J. L. Martin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2112.

(3) M. L. Bernard, *Entropie*, septembre-octobre 1971.

(4) Mme Glaskova, *Explosifs*, nº 1, 1967.

(5) R. F. Chaiken, *Combustion and Flame*, 3, 1959, p. 285.

(6) Koper, Jansen et Van den Berg, *Explosivstoffe*, nº 8, 1970.

(7) Andersen et coll., *Combustion and Flame*, 3, 1959, p. 301.

(8) Notons qu'elle peut se mettre également sous la forme

$$\frac{S(\Phi, \varepsilon)}{S_0} \frac{M}{\rho} \frac{1}{v_B} = \frac{1}{k_a P_A} + \frac{1}{k_s}$$

qui est celle de la « loi des lenteurs » (Billy et Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 832).

Groupe de Recherches de Chimie physique de la Combustion,
E. R. A. nº 160 au C. N. R. S.,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.

CATALYSE. — *Rôle de la jonction métal-support dans l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dauchot**, **Philippe Carlier** et **Jean Van Cakenberghe**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'oxydation du monoxyde de carbone en présence de catalyseurs constitués par des dépôts métalliques d'or et de platine réalisés par évaporation sous vide sur des surfaces de quartz et d'oxyde de nickel. L'activité catalytique de ces systèmes est plus grande lorsque le métal est déposé sous forme d'un réseau de points plutôt que sous forme d'un film continu. De plus, dans le cas de l'or, à basse température, on observe avec le réseau de points une anomalie cinétique que l'on n'observe pas avec les films continus.

Dispositif expérimental. — Les échantillons d'oxyde sont des couches minces obtenues par oxydation à l'air à 450°C de nickel métallique ultra-pur déposé sous vide sur des couvre-objets en quartz de

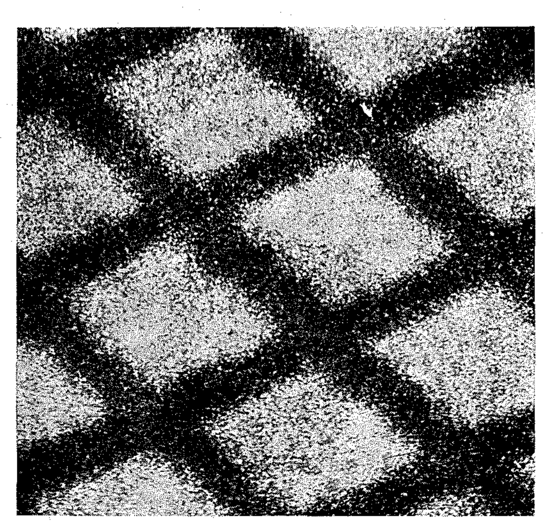


Fig. 1. — Photographie d'un échantillon à réseau de points métalliques prise au microscope électronique à balayage (G $\times$ 1000).

22 $\times$ 22 mm. Les couches d'oxyde ainsi obtenues sont planes et transparentes, leur épaisseur déterminée par pesée est d'environ 1660 Å.

Le dépôt métallique discontinu est réalisé en évaporant sous vide le métal choisi sur les couches d'oxydes supportées par une grille « micromesh » E. M. I. Le métal se présente sous forme d'une distribution régulière de points entre lesquels apparaît l'oxyde (*fig.* 1).

Avant l'évaporation du métal, les couches sont dégazées à 250°C sous un vide de 10^{-5} mm de mercure pendant une dizaine d'heures. L'épaisseur de métal déposé est évaluée à environ 150 Å.

La réaction est suivie au chromatographe. Le schéma du dispositif se trouve représenté à la figure 2. La cellule réactionnelle est représentée à la figure 3.

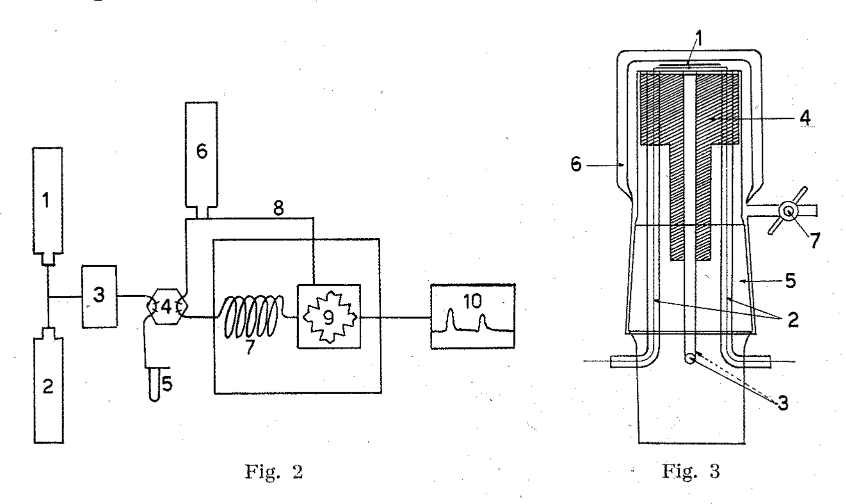


Fig. 2. — Dispositif expérimental.

1 : O_2; 2 : CO; 3 : cellule réactionnelle;
4 : vanne d'échantillonnage; 5 : débitmètre; 6 : He; 7 : colonne d'analyse;
8 : branche de référence; 9 : catharomètre; 10 : enregistreur.

Fig. 3. — Cellule réactionnelle.

1 : échantillon; 2 : fils thermocouple; 3 : arrivée et sortie des gaz;
4 : bloc chauffant; 5 : rodage; 6 : manchon isolant; 7 : robinet de rinçage.

Activité catalytique. — L'activité des échantillons dépend de la structure et de la quantité de métal déposé. La comparaison de couches de métaux différents est donc aléatoire. Dans nos conditions particulières de dépôt un classement qualitatif très net et très reproductible est cependant observé pour différents métaux : les films continus sur quartz se classent dans l'ordre d'activité croissante : Cr, Ni, Au, Ag, Pt (*fig.* 4).

Vu la difficulté qu'il y a à reproduire des couches identiques d'une préparation à l'autre nous avons préparé les échantillons par groupe de quatre : points métalliques sur oxyde ; films métalliques sur oxyde; points métalliques sur quartz; oxyde non métallisé.

On constate, d'une part (*fig.* 5 et 6) que les échantillons d'oxyde non métallisés ont une activité catalytique relativement faible, comparable à

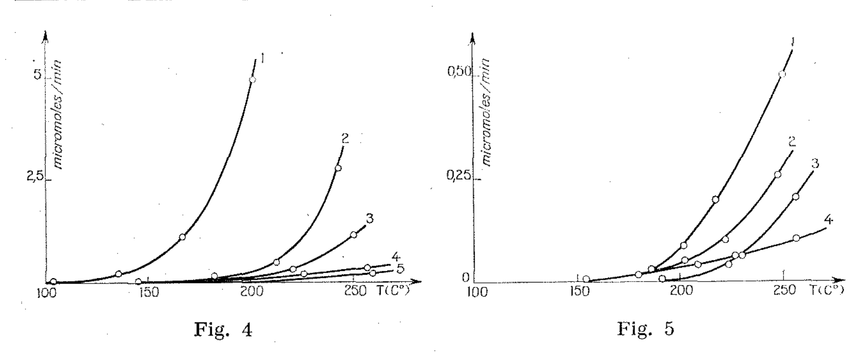


Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Variation de la vitesse de réaction avec la température pour différents films métalliques sur quartz : 1 : Pt; 2 : Ag; 3 : Au; 4 : Ni; 5 : Cr.

Fig. 5. — Variation de la vitesse de réaction avec la température. 1 : réseau de points d'or sur NiO; 2 : film d'or sur NiO; 3 : NiO non métallisé; 4 : réseau de points d'or sur quartz.

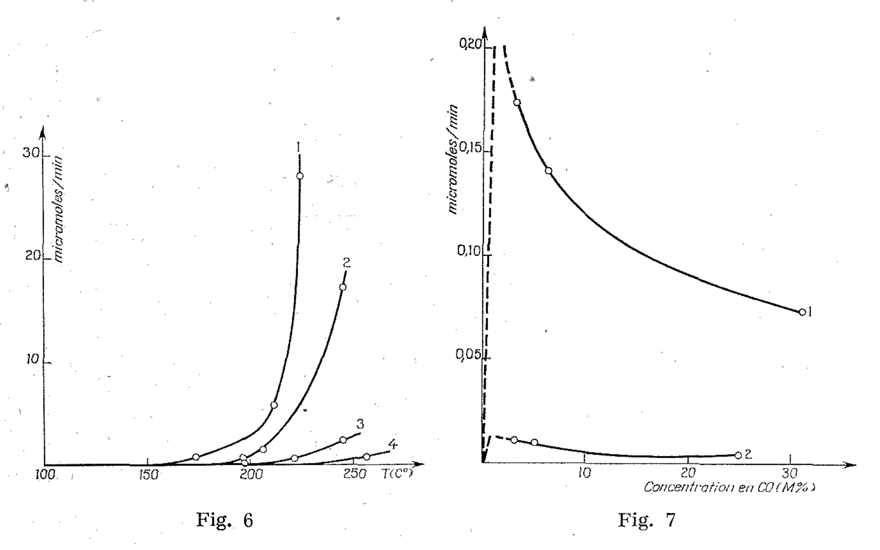


Fig. 6 Fig. 7

Fig. 6. — Variation de la vitesse de réaction avec la température. 1 : réseau de points de platine sur NiO; 2 : film de platine sur NiO; 3 : réseau de points de platine sur quartz; 4 : NiO non métallisé.

Fig. 7. — Variation de la vitesse de réaction avec la concentration en CO à 200°C. 1 : réseau de points d'or sur NiO; 2 : réseau de points d'or sur quartz.

celle des métaux les moins actifs (nickel et chrome) et d'autre part que, d'une manière très reproductible, les couches d'oxyde à réseaux de points métalliques sont de loin les plus actives.

On ne peut interpréter cette supériorité par une simple augmentation de surface active métallique, celle-ci étant à coup sûr plus grande dans

le cas de l'échantillon à film continu. Quant aux structures elles sont identiques. On doit donc admettre l'importance du rôle joué par les zones de jonction métal/oxyde.

Étude cinétique. — La stabilité des systèmes métal/oxyde préparés par évaporation sous vide n'est pas parfaite. Avec l'argent nous avons observé une recristallisation du métal tellement rapide qu'elle rendait une étude quantitative impossible. Le platine évolue aussi, mais de manière limitée. L'or sur oxyde de nickel est le plus stable des systèmes étudiés et permet plusieurs cyclages en température reproductibles.

On constate à 200° une différence de comportement entre les couches à film continu et les couches à réseaux de point d'or sur NiO et sur quartz : Sur ces dernières la vitesse de réaction augmente lorsque l'on réduit la concentration en oxyde de carbone comme le montre la figure 7.

L'amplitude de ce phénomène diminue lorsque la température augmente. Il n'est plus observable au-dessus de 220°C ce qui implique, soit un abaissement du maximum, soit un déplacement de celui-ci vers de plus basses concentrations en CO.

Les films continus d'or sur NiO ou sur quartz ne présentent pas ce comportement.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

Laboratoire de Chimie inorganique,
Faculté des Sciences,
15, *avenue Maistriau,*
7000 *Mons,*
Belgique.

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Sur l'élaboration de dépôts d'oxyde de titane par la méthode du front chaud.* Note (*) de

M. François Colin, Mlle Jeanine Thery et M. Robert Collongues, présentée par M. Georges Chaudron.

Des dépôts d'oxyde de titane TiO_2 ont été réalisés par réaction chimique en phase vapeur. La méthode utilisée est celle du front chaud; l'aspect et la nature des dépôts dépendent essentiellement de la température de ce dernier.

De nombreux matériaux peuvent être déposés par réaction chimique en phase vapeur sur un substrat chauffé ([1]). Le chauffage peut être réalisé par concentration d'un rayonnement à sa surface selon la méthode dite du front chaud [([2]), ([3])]. Deux des principaux avantages de cette méthode sont :

— la possibilité de maintenir constante la température de la surface quelles que soient la conductivité thermique du matériau et l'épaisseur du dépôt qui peut devenir ainsi très importante;

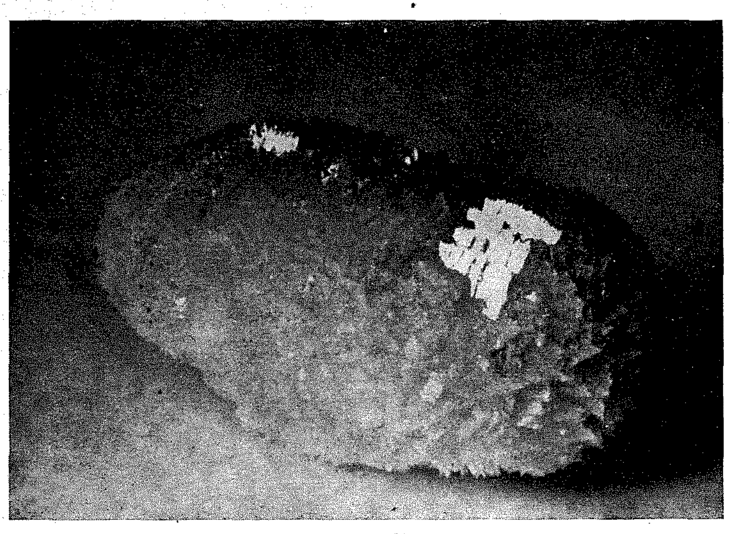


Fig. 1 (G×4). — Agglomérat de rutile obtenu à 900°C.

— la possibilité d'opérer en atmosphère oxydante et de déposer ainsi des oxydes réfractaires.

Nous avons utilisé ces possibilités et préparé des dépôts d'oxyde de titane TiO_2 suivant la réaction [([1]), ([4])] :

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2\,Cl_2.$$

Le chauffage du substrat est réalisé à l'aide d'un four à image à double ellipsoïde. La température de la surface est réglée d'une part par interposition de diaphragmes dans le rayonnement, d'autre part par action sur l'alimentation de la lampe à arc.

Les dépôts ont été réalisés à différentes températures comprises entre 850 et 1 400°C. La réaction se produit à l'intérieur d'un tube laboratoire en verre « pyrex » muni d'une tubulure intérieure permettant l'arrivée du mélange gazeux $TiCl_4 + O_2$ à proximité immédiate du front chaud.

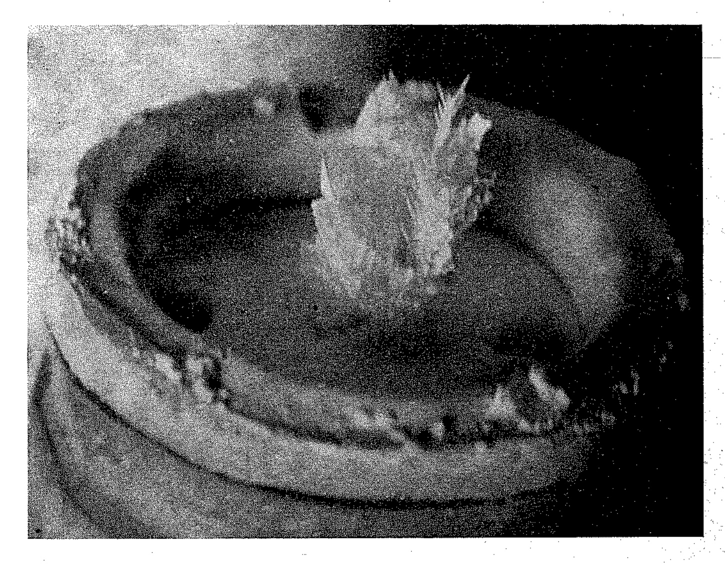


Fig. 2 (G×4). — Aiguilles de rutile obtenues à 1300°C, sur un substrat d'alumine.

Deux modes de déplacement du substrat sont possibles :

— un déplacement horizontal ou hélicoïdal permettant d'obtenir des dépôts de faible épaisseur sur des surfaces planes ou cylindriques de grandes dimensions;

— un déplacement vertical permettant la réalisation de dépôts épais par maintien de la surface dans le plan focal.

L'aspect et la nature des dépôts dépendent essentiellement de la température du front chaud. On peut noter deux aspects extrêmes.

A. Si la température est comprise entre 850 et 900°C le dépôt est constitué d'un agglomérat de petits cristaux présentant des faces planes de quelques millimètres carrés (*fig.* 1). Ce dépôt compact et peu fragile peut atteindre 2 à 3 cm de longueur et 1 cm d'épaisseur après un chauf-

fage de 4 à 5 h. L'analyse aux rayons X montre qu'il est constitué de la forme rutile de TiO_2.

B. Les dépôts effectués à une température d'environ 1300°C sont formés d'épis d'aiguilles très fines et très fragiles (*fig.* 2). L'étude par diagramme de cristal tournant de l'une d'elles a montré qu'elle était constituée d'un monocristal de rutile dont la direction de croissance est parallèle à l'axe *c*. L'épaisseur du dépôt peut atteindre 4 cm après 5 h de chauffage.

Nous avons entrepris l'élaboration par cette méthode de dépôts d'autres oxydes, en particulier l'oxyde de zirconium ZrO_2 et de dépôts d'oxydes mixtes. Les résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(¹) CARROLL F. POWELL, J. H. OXLEY et J. M. BLOCHER Jr, *Vapor Deposition*, copyright 1966 by John Wiley and Sons, Inc.

(²) F. TROMBE et M. FOËX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1070.

(³) M. DUCARROIR, *Rev. int. Hautes tempér. et Réfract.*, 5, 1968.

(⁴) B. N. MELENT'EV, S. G. MOINOV et V. A. REZNICHENKO, *Titan i Ego Splavy, Akad. Nauk S. S. S. R.*, Inst. Met. 8, 1962, p. 114-118.

Laboratoire de Chimie appliquée
de l'Etat solide,
C. E. C. M., 15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

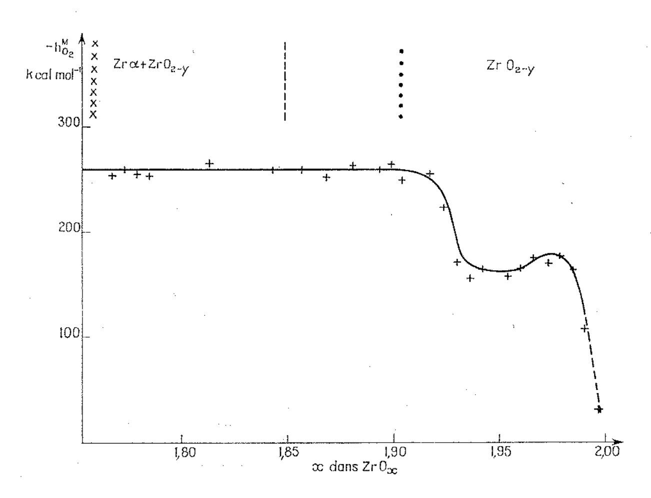
THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Mesure directe à 1300°C de l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans la zircone sous-stoechiométrique.* Note (*) de MM. **Gérard Boureau** et **Paul Gerdanian**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans la zircone sous-stœchiométrique a été mesurée directement à 1300°C à l'aide d'un microcalorimètre du type Tian-Calvet. L'appareil est brièvement décrit et les principes de la mesure et de l'étalonnage sont indiqués. La courbe — $h^M_{O_2}$ (O/Zr) a la forme d'une marche d'escalier et présente deux décroissances rapides aux extrémités du domaine d'homogénéité.

Nous avons mesuré à 1300°C $h^M_{O_2}$ (O/Zr), l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans la zircone ZrO_{2-y}, pour laquelle on ne disposait d'aucune valeur. Nous avons utilisé un microcalorimètre du type Tian-Calvet pouvant fonctionner jusqu'à 1500°C, qui a été construit au laboratoire. Le chauffage de l'appareil est assuré par un four sous vide (« Sedimmec ») à résistor de molybdène et à parois refroidies par une circulation d'eau. Le résistor est cylindrique à axe vertical, il est constitué par un treillis à larges mailles, ce qui permet d'assurer une bonne homogénéité de température dans tout le volume utile d'une capacité de 0,012 m³. Les deux piles ne diffèrent de celles décrites précédemment ([1]) que par la nature de leurs thermocouples Pt-Rh 6 % — Pt-Rh 30 %. Elles sont gainées dans des tubes d'alumine qui leur assurent une certaine rigidité mécanique. Elles sont placées verticalement côte à côte au centre du four. Le cœur se réduit ici à un ensemble de cinq enceintes cylindriques et concentriques en feuille de molybdène. Les tubes laboratoire et de référence sont en alumine et assurent une séparation suffisamment étanche entre d'une part les échantillons, métaux ou oxydes, qu'ils contiennent et qui seront oxydés au cours des expériences et d'autre part les piles, les enceintes et les résistances chauffantes qui sont en permanence sous vide. La sensibilité généralement utilisée est voisine de 90.10^{-6} cal.mm^{-1}.s^{-1}.

Chaque échantillon d'oxyde de composition initiale O/Zr $\simeq$ 1,70 est préparé dans le microcalorimètre même, à 1300°C : une quantité d'oxygène dont le volume est mesuré au moyen d'une jauge ,est envoyée en quelques heures à l'aide d'une vanne aiguille sur une feuille de zirconium de masse connue, d'environ 210 mg. Cette feuille d'épaisseur 0,25 mm tapisse sur une hauteur de 4,5 mm un creuset de thorine de 10 mm de diamètre. Le zirconium provient de chez « Alpha ». Les taux d'impuretés sont : Fe, 450.10^{-6}; Ni, 50.10^{-6}; Ta, 150.10^{-6}; Hf, 60.10^{-6}; Cr, 80.10^{-6}; O, 900.10^{-6}; Al, 50.10^{-6}; C, 100.10^{-6}.

On envoie ensuite sur l'oxyde ainsi préparé de petites quantités successives bien connues d'oxygène, δn, de l'ordre de 7.10^{-6} mole et l'on mesure les quantités de chaleur δq qui se dégagent. On en déduit la grandeur $\delta q/\delta n$ (O/Zr). L'oxygène est très rapidement consommé, sauf comme nous le verrons plus bas pour O/Zr > 1,99, et après 20 mn de réaction le microcalorimètre ne détecte plus aucun effet thermique. On effectue ainsi environ



$h^M_{O_2}$ (O/Zr) pour les phases Zrα + Zr O_{2-y}, Zr O_{2-y}.

Limites de phases d'après :

× × × × Domagala et Mac Pherson;

— — — Ruh et Garrett;

.... Gebhardt, Seghezzi et Dürrschnabel.

45 oxydations élémentaires entre O/Zr = 1,7 et O/Zr = 2. On obtient finalement un cylindre de zircone blanche qui se détache aisément de la nacelle de thorine.

Il est possible de calculer $h^M_{O_2}$ (O/Zr) ainsi qu'il a été démontré antérieurement [2] à l'aide de la relation

$$h^M_{O_2}(\mathrm{O/Zr}) = -\frac{\delta q}{\delta n}(\mathrm{O/Zr}) - \mathrm{RT},$$

à condition que ε la quantité de chaleur restant à dégager lorsqu'on ne détecte plus aucun effet thermique soit négligeable debant δq. On peut montrer qu'il en est bien ainsi en procédant de la même manière que dans [3] lorsque la consommation de l'oxygène est uniforme à la surface cylindrique de l'échantillon, ce qui impose d'utiliser des cylindres de faible hauteur pour lesquels la partie supérieure proche de l'arrivée de l'oxygène ne

consomme pas plus d'oxygène que la partie inférieure. En utilisant les valeurs des coefficients de diffusion chimique déterminés par Mallett, Albrecht et Wilson ([4]) à 1300°C et les valeurs extrapolées à partir des mesures effectuées entre 950 et 1200°C par Debuigne ([5]) nous vérifions dans ce cas que $\varepsilon/\delta q$ est nettement inférieur à 1 % pour les échantillons d'épaisseur 0,25 mm que nous avons utilisés aussi bien pour le zirconium α que pour la zircone. Indiquons de plus que l'on dispose d'un critère simple permettant de vérifier que la consommation de l'oxygène est bien uniforme. On peut montrer en effet que dans le cas contraire la courbe expérimentale $-\delta q/\delta n$ (O/Zr) — RT diffère de $h_{O_2}^M$ (O/Zr), se caractérisant par un nivellement du relief et un élargissement des domaines monophasés ([6]).

Le coefficient d'étalonnage du microcalorimètre se calcule aisément en remarquant que $\int_0^2 h_{O_2}^M (O/Zr)\, d\,(O/Zr)$ n'est rien d'autre que $(\Delta H_f^0)_{1573}$, l'enthalpie de formation standard de ZrO_2 à 1573 K dont la valeur est connue. Nous avons adopté $(\Delta H_f^0)_{1573} = -259{,}3 \text{kcal.mol}^{-1}$ ([7]). L'ensemble des valeurs de $h_{O_2}^M$ (O/Zr) entre O/Zr = 0 et O/Zr = 2 qui permet de calculer l'intégrale a été obtenu par microcalorimétrie et sera publié par ailleurs ([6]).

Nous avons effectué quatre séries d'expériences et le critère indiqué plus haut nous a permis d'en retenir une dont les résultats sont reportés sur la figure, ainsi que les limites de phases déterminées par Domagala et Mac Pherson ([8]), par Ruh et Garrett ([9]) et par Gebhardt, Segrhezzi et Dürrschnabel ([10]). Ces dernières mesures en particulier qui sont actuellement considérées comme les plus sûres sont compatibles avec nos résultats. Dans le domaine biphasé Zr α — ZrO_{2-y}, $h_{O_2}^M$ doit conserver une valeur constante. C'est ce que nous observons effectivement, la dispersion des valeurs expérimentales étant de ± 2 % autour de la valeur moyenne $h_{O_2}^M = -258{,}6$ kcal.mol^{-1}. On doit s'attendre à ce que $h_{O_2}^M$ (O/Zr) subisse une discontinuité à la limite entre les domaines biphasé et monophasé ([11]). Nous ne l'avons pas fait apparaître sur la figure car cette discontinuité semble plus faible que la dispersion des mesures. Les deux derniers points sont connus avec une incertitude supérieure à celle affectant les autres mesures car la consommation de l'oxygène est plus lente. C'est pourquoi nous avons représenté la fin de la courbe en pointillés.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) P. Gerdanian et M. Dode, *J. Chim. Phys.*, 62 (9), 1965, 1010-1017.

([2]) P. Gerdanian et M. Dode, *Thermodynamics of nuclear Materials*, I. A. E. A., Vienne, 1968, p. 41-54.

([3]) J. F. Marucco, P. Gerdanian et M. Dode, *J. Chim. Phys.*, 67 (5), 1970, p. 906-913.

([4]) M. W. Mallett, W. M. Albrecht et P. R. Wilson, U.S.A.E.C. BMI, Report 1154 B, 1957, p. 1-14.

([5]) J. Debuigne *Métaux-Corrosion-Industrie*, 43, 1967, p. 89-108, 186-203 et 235-258.

([6]) G. Boureau et P. Gerdanian, *High temperatures-high pressures* (à paraître).

(7) D. R. Stull (Project Director), *J.A.N.A.F. Thermochemical tables*, First Addendum PB 168370 — 1, 1966.

(8) R. F. Domagala et D. J. Mac Pherson, *Trans A.I.M.E.*, 200, 1954, p. 238-246.

(9) R. Ruh et H. J. Garrett, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 (5), 1967, p. 257-261.

(10) E. Gebhardt, H. D. Seghezzi et W. Durrschnabel, *J. Nucl. Mater.*, 4 (3), 1961, p. 241-254.

(11) O. Kubaschewski, E. L. Evans et C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 4e éd., 1967, Pergamon Press, Oxford, p. 52.

Laboratoire
des Composés non stoechiométriques,
Université de Paris-Sud,
Bât. 415,
Centre d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Formation électrochimique d'électrodes métalliques chélatées. Électrodes d'acétylacétonates de* Cu^{II}, *de* Co^{II} *et de* Co^{III}. Note (*) de M. **Benjamin Schreiber**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la formation électrochimique de couches solides d'acétylacétonates de Cu^{II}, de Co^{II} et de Co^{III} sur les électrodes de leurs métaux respectifs. Ces couches sont préparées par polarisation anodique du métal choisi dans une solution aqueuse du chélatant, ce milieu constituant l'électrolyte. La formation des couches de chélates aux dépens du substrat métallique est étudiée par des méthodes électrochimiques. La formation successive des chélates des deux valences Co^{II} et Co^{III} a pu être mise en évidence, tandis que pour le cuivre, seul le chélate de Cu^{II} a pu être obtenu.

Certains chélates métalliques possèdent d'intéressantes propriétés électrochimiques, et notamment électrocatalytiques [(1), (2)]. D'autre part, la formation d'électrodes à partir de ces composés présente souvent des difficultés, particulièrement en ce qui concerne la qualité du contact chélate-

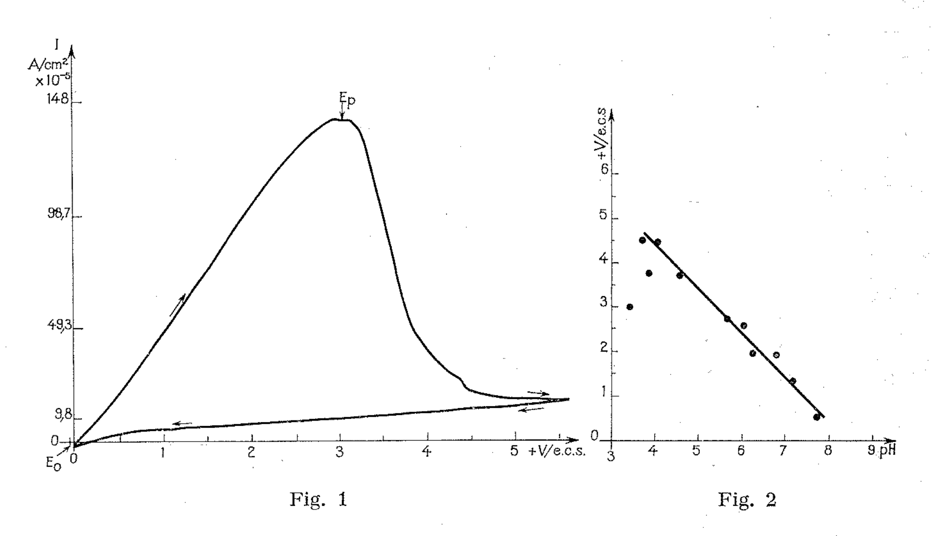


Fig. 1 Fig. 2

métal support. Nous avons montré (1) que, dans certaines conditions, il est possible de former électrochimiquement ce genre d'électrodes. Dans ce cas, le métal support fournit l'ion métallique du chélate et le contact métal-chélate est évidemment parfait.

La formation de ces électrodes chélatées est réalisée par polarisation anodique du métal considéré dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse du chélatant et étudiée au moyen de techniques électrochimiques courantes. Pour que cette méthode soit applicable, il faut que le chélatant

présente une suffisante dissociation ionique en solution aqueuse. C'est notamment le cas pour l'acétylacétone ou 2.4-pentadione, dont la forme énol (environ 15 % du produit en solution dans l'eau) a un pK d'environ 9 à 25°C. D'autre part, la solubilité du produit dans l'eau (environ 170 g/l à 25°) est suffisante. Il est également nécessaire que le chélate métallique produit soit suffisamment insoluble et stable en solution aqueuse pour former une couche solide à la surface du métal support. C'est le cas des acétylacétonates de cuivre et de cobalt avec lesquels on a pu réaliser des

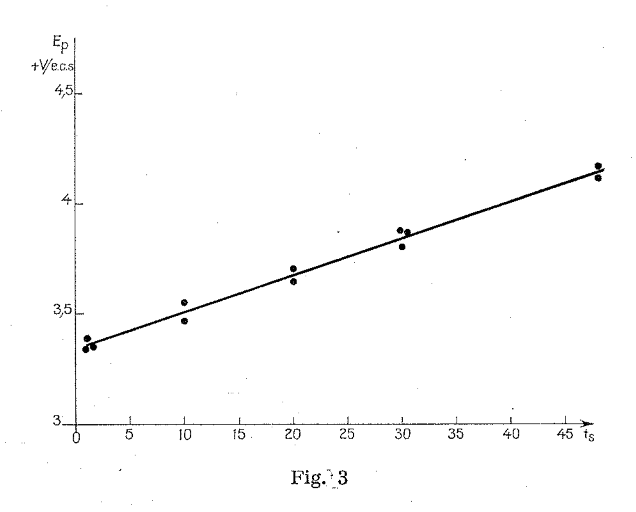


Fig. 3

électrodes, dont la formation est étudiée par l'analyse des courbes $I = f(V)$, obtenues par des techniques potentiocinétiques courantes (voltammétrie cyclique très lente, environ 5,5 mV/s).

Conditions générales des expériences. — Électrolyte : solution aqueuse saturée d'acétylacétone (Eastman n° 1088 redistillé $2x$), pH environ 3,3-3,6 (ce pH peut être ajusté à des valeurs variables à volonté entre 3,6 et 7,7 par addition d'acétylacétonate de sodium; température : 21-22°C. Opération en présence de l'oxygène de l'air. Pas d'agitation. Toutes les valeurs de V appliqué sont notées par rapport à l'électrode au calomel/KCl sat. (E. C. S. dans le texte). Les métaux sont purs (pour spectroscopie Johnson-Matthey) et polycristallins. Le traitement de l'électrode support est le suivant : pour le cuivre et le cobalt, polissage spéculaire à la pâte diamantée, lavage à H_2O distillée, suivi, pour le cuivre seulement, d'un traitement cathodique énergique (— 24 V) dans un bain de KCN à 10 % afin d'arracher, par dégagement violent de H_2, les impuretés superficielles apportées par le polissage. Ce traitement cathodique influe d'ailleurs, si non sur l'aspect qualitatif, mais sur les valeurs quantitatives des courbes $I = f(V)$.

Avec le cuivre, on obtient ainsi la courbe $I = f(V)$ de formation de la couche d'acétylacétonate de Cu^{II} (*fig.* 1). C'est une courbe de passivation typique dont le sommet, correspondant à peu près au potentiel de passivation E_p, est particulièrement bien développé. La formation de la couche d'acétylacétonate de Cu^{II} est pratiquement totale aux environs de + 4,5 V/ECS. Enfin, le retour vers les valeurs cathodiques du voltage appliqué n'est pas suivi de destruction de la couche ainsi formée. Le fait qu'il n'y a qu'un sommet visible montre que la formation du chélate

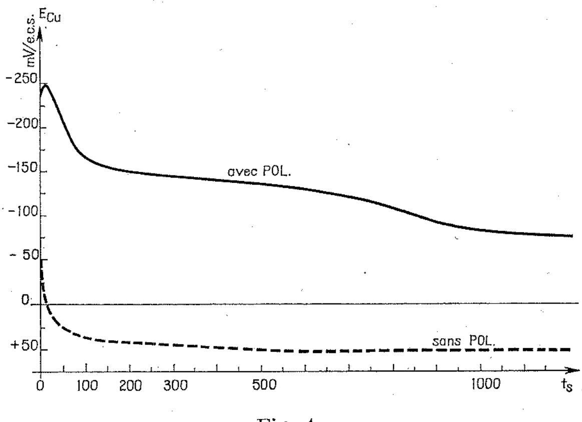


Fig. 4

bivalent est seule perceptible. Ceci reste vrai quand on varie la vitesse des cycles imposés. La correction de chute ohmique, très importante dans un tel milieu n'a pas été faite, ce travail préliminaire étant purement qualitatif. Visuellement, à la fin d'un tel cycle, l'électrode présente à sa surface une couche homogène de couleur mauve, du chélate de Cu^{II}. La position du sommet E_p, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité avec laquelle se forme la couche de chélate, dépend du pH de l'électrolyte. La figure 2 montre cette dépendance qui est due à la solubilité et à l'instabilité du chélate, de plus en plus élevées au fur et à mesure que le pH diminue. La position du sommet E_p dépend également du traitement antérieur et notamment du traitement cathodique de l'électrode. La figure 3 montre ces relations : à polarisation cathodique égale (— 24 V), plus ce traitement est prolongé, plus le sommet E_p se déplace vers les valeurs anodiques, c'est-à-dire que la formation de la couche devient de plus en plus difficile. Ce comportement peut être expliqué par la production d'une zone d'épaisseur variable d'hydrogène dissous par le métal et qu'il faut d'abord oxyder anodiquement avant que la formation de la couche de chélate puisse être possible. D'autres essais semblent confirmer ce point de vue : notamment l'allure des courbes $I = f(t)$ à potentiel anodique imposé constant de même

que l'augmentation de surface, proportionnelle à la durée de polarisation cathodique, des courbes coulométriques, ainsi que l'allure des courbes du potentiel de l'électrode de cuivre E_{Cu} (préalablement polarisée cathodiquement, ou non polarisée, puis plongée dans l'électrolyte d'essai), en fonction du temps (*fig.* 4).

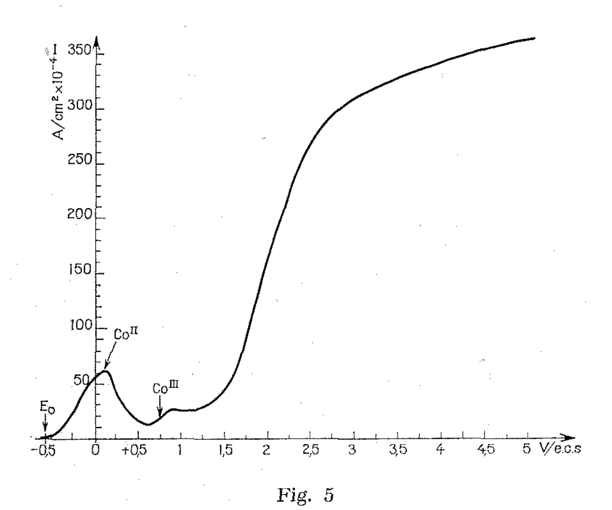


Fig. 5

Avec le cobalt dans les mêmes conditions que pour le cuivre, mais sans polarisation cathodique préalable, en utilisant toujours la méthode de voltammétrie cyclique; on obtient successivement deux sommets de formation (*fig.* 5). Le premier coïncide avec l'apparition d'une couche rose sur l'électrode et correspond à la formation de l'acétylacétonate de Co^{II}; le second coincidant avec l'apparition progressive d'une couche verte, correspond à la formation de chélate de Co^{III}.

Le fait qu'avec cette méthode, on peut obtenir des électrodes recouvertes de couches de chélates autres que les acétylacétonates, la rend d'emploi assez général.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

[1] M. SAVY, B. SCHREIBER et G. MAGNER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 863.
[2] M. BONNEMAY, C. LAMY et M. SAVY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 879.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Méthode utilisant une colonne dont la température constante dans le temps varie exponentiellement avec l'abscisse longitudinale.* Note (*) de MM. **Michel Fatscher Moulay-Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode de chromatographie est présentée. La température de la colonne est constante dans le temps et varie de façon exponentielle avec l'abscisse longitudinale. Cette variation de la température est réalisée avec un fil électrique résistant enroulé autour de la colonne, dont le nombre de spires par unité de longueur de colonne varie selon une progression géométrique le long de celle-ci. La théorie élaborée permet de déterminer le temps de rétention d'un soluté, et les calculs ont été résolus à l'aide d'une intégration graphique. Les valeurs ainsi calculées des temps de rétention sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons présenté précédemment [(1) (2)] la chromatographie avec gradient longitudinal de température établi. Dans le cas de cette méthode, la température est constante dans le temps, et elle varie linéairement avec l'abscisse prise le long de la colonne. En poursuivant cet axe de recherches, nous avons été amenés à étudier des lois différentes de la variation de la température avec l'abscisse longitudinale. Ainsi, nous proposons une nouvelle méthode qui est réalisée avec une colonne dont la température locale varie de façon exponentielle avec l'abscisse longitudinale.

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont formulées : 1° la vitesse linéaire locale du gaz vecteur est constante le long de la colonne;

2° l'équilibre thermique est réalisé, et la température de la colonne varie de façon exponentielle avec l'abscisse longitudinale.

D'après la seconde hypothèse, la température T_x à l'abscisse x de la colonne est définie par la relation

$$T_x = T_\infty + (T_0 - T_\infty)\left[\frac{T_L - T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right]^{\frac{x}{L}}, \tag{1}$$

dans laquelle : L est la longueur de la colonne, T_0, T_x et T_L représentent les valeurs de la température respectivement à l'entrée, à l'abscisse x, et à la sortie de la colonne; T_∞ est la température de l'enceinte environnant la colonne (c'est la valeur limite inférieure de la température qu'aurait la colonne à l'infini).

La valeur locale du gradient longitudinal de température est obtenue en différentiant la relation (1) par rapport à x :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_x - T_\infty}{L}\,\mathrm{Log}_e\left[\frac{T_L - T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right]. \tag{2}$$

Or en chromatographie isotherme, la vitesse de propagation du soluté à l'abscisse x peut être définie par la relation (3) si l'on utilise la première hypothèse simplificatrice [1] :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{t_{rT}}, \qquad (3)$$

t_{rT} étant le temps de rétention isotherme expérimental du soluté à la température T.

En utilisant les relations (2) et (3), on obtient la différentielle reliant le temps et la température,

$$dt = \frac{1}{\text{Log}_e\left[\dfrac{T_L - T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right]} \frac{t_{rT}}{T - T_\infty} dT. \qquad (4)$$

L'intégration de l'équation (4) entre la température T_0 et la température T_L, permet de définir le temps de rétention t_r du soluté élué avec notre méthode :

$$t_r = \frac{1}{\text{Log}_e\left[\dfrac{T_L - T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right]} \int_{T_0}^{T_L} \frac{t_{rT}}{T - T_\infty} dT. \qquad (5)$$

L'équation (5) demeure valable pour définir le temps de rétention de l'air égal à celui du gaz vecteur. Par soustraction du temps de rétention de l'air à chaque membre de l'équation (5), on obtient la valeur du temps de rétention du soluté corrigé du temps de rétention de l'air :

$$t_{r\,\text{cor}} = \frac{1}{\text{Log}_e\left[\dfrac{T_L - T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right]} \int_{T_0}^{T_L} \frac{t_{rT\,\text{cor}}}{T - T_\infty} dT. \qquad (6)$$

Les intégrales des équations (5) et (6) sont transcendantes, car t_{rT} est une fonction exponentielle de l'inverse de la température absolue T. Mais elles peuvent être résolues de façon graphique si l'on a déterminé de façon expérimentale la variation du temps de rétention isotherme du soluté avec la température d'élution.

Expérimentalement, la variation exponentielle de la température avec l'abscisse longitudinale de la colonne est réalisée avec une résistance électrique isolée, enroulée autour de la colonne de telle sorte que la longueur de fil résistant par unité de longueur varie le long de celle-ci selon une progression géométrique :

$$\frac{N_x}{N_0} = \left[\frac{N_L}{N_0}\right]^{\frac{x}{L}}, \qquad (7)$$

la longueur de fil résistant enroulé par unité de longueur de colonne étant : N_x à l'abscisse x, N_0 à l'entrée de la colonne et N_L à la sortie.

Le premier terme de la progression est N_0 et la raison est $[N_L/N_0]^{1/L}$.

Les conditions opératoires sont :

Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7.

Colonne : longueur, 2 m; diamètre intérieur, 4 mm.

Phase stationnaire : squalane 5 % sur Chromosorb P 60/80 mesh.

Gaz vecteur : hélium, débit, 46 cm^3/mn; pression entrée, 1,35 bar.

Solutés : normal-octane, normal-nonane, normal-décane.

Températures : injecteur, 200°C; détecteur, 200°C;

$$T_0 = 140{,}5^\circ C; \qquad T_L = 105{,}5^\circ C; \qquad T_\infty = 96{,}2^\circ C.$$

Les valeurs expérimentales des temps de rétention des solutés obtenues avec notre méthode peuvent être comparées aux valeurs calculées par intégration graphique à l'aide de la relation (6). On constate ainsi que ces valeurs sont très voisines (exprimées en secondes) :

$t_{r\,cor}$	*n*-octane	*n*-nonane	*n*-décane
Expérimentaux	149,6	298,5	594,4
Calculés	148,1	297,5	594,2

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) M. Fatscher et J.-M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 219.

(2) M. Fatscher et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatog.*, 47, 1970, p. 297.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.
et
U. E. R. de Sciences,
Université,
23, rue du Docteur P. Michelon,
42-Saint-Étienne,
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre la réactivité à l'attaque à potentiel contrôlé des anciens joints γ des alliages fer-nickel et leur teneur en nickel déterminée à la microsonde électronique.* Note (*) de Mme **Louisette Priester**, MM. **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La classification des structures apparaissant par refroidissement des alliages fer-nickel à faible teneur en nickel, en ferrite « équiaxe » et en martensite « massive » suivant la teneur en nickel, la vitesse de refroidissement et la présence en insertion d'impuretés telles que le carbone reste, malgré de nombreux travaux [(1), (2), (3)] très controversée. Nous avons, dans des travaux antérieurs, émis l'hypothèse d'une évolution continue des structures résultant d'une variation continue des mécanismes de transformation; cette continuité se dégageait notamment des études de diffusion dont la sensibilité à la nature des interfaces est bien connue; or le rôle des interfaces dans la définition des microstructures et la connaissance des mécanismes mis en jeu est très important. Par ailleurs, le changement continu d'énergie interfaciale constaté par diffusion a pu être relié dans une Note précédente (5) aux évolutions en composition mises en évidence à ces mêmes interfaces, par la méthode potentiocinétique. Cependant ce lien demandait d'être approfondi par une étude systématique des courbes de polarisation anodique de ces alliages, liée à des observations micrographiques après attaques à potentiel contrôlé et étude à la microsonde de Castaing. C'est l'objet de la présente Note.

1° Les alliages élaborés par frittage sont traités pendant 24 h à 1180°C en tube de silice scellé sous atmosphère confinée d'argon. Les teneurs en impuretés sont respectivement : 100.10^{-6} C, 30.10^{-6} O, 10.10^{-6} N. Pour chaque teneur, deux modes de refroidissement sont mis en jeu :

— refroidissement à 150°/h;

— trempe dans un mélange neige carbonique-alcool, c'est-à-dire à température voisine de — 60°C.

— Les évolutions du potentiel critique E_c défini précédemment [(4), (5)] en fonction de la teneur en nickel et pour les deux modes de refroidissement sont données dans la figure 1.

Notons que les courbes s'écartent de façon relativement importante pour une teneur supérieure à 6 % de nickel, deviennent sensiblement parallèles, avec un intervalle constant de 5 à 10 mV, pour des teneurs supérieures à 12 % de nickel; il faut remarque que la gamme de teneurs comprises entre 6 et 12 % correspond précisément à la marge généralement admise dans laquelle les auteurs situent la transition entre ferrite équiaxe et martensite massive.

— Pour préciser l'origine de ces différences de potentiel E_c caractéristique des microstructures, à 8 et 10 % de nickel notamment, nous

effectuons des attaques à un potentiel inférieur, puis supérieur à E_c (dans ce dernier cas la valeur du potentiel est choisie sur le prolongement de la courbe représentant l'évolution du potentiel critique au-delà du domaine de transition). Pour les alliages refroidis lentement, ces attaques à un potentiel inférieur à E_c révèlent la matrice (*fig.* 2 *a*) alors que les anciens joints γ, épousés ou non par la structure α, sont attaqués sélectivement à un potentiel supérieur à E_c (*fig.* 2 *b*); par contre, aucune différence sensible d'attaque ne s'observe pour les alliages trempés dont les anciens joints γ ne sont pas visibles (*fig.* 3).

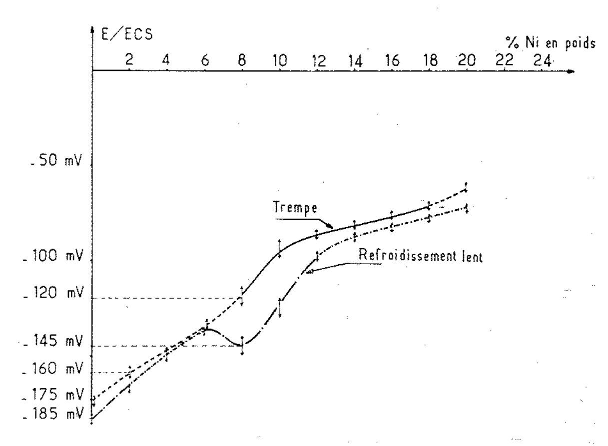


Fig. 1. — Courbes d'évolution du potentiel critique des alliages fer-nickel en fonction de la teneur en nickel pour deux modes de refroidissement. Fer-nickel : Recuit 24 h à 1180°C sous atmosphère d'argon en ampoule scellée.
——— Trempe CO_2 + alcool;
—·—·— Refroidissement 150°C/h.

— Les analyses à la microsonde de Castaing révèlent un enrichissement extrêmement important en nickel à l'aplomb des anciens joints γ des structures refroidies lentement :

— *Pour l'alliage à* 8 % *de nickel,* les anciens joints γ distincts des interfaces de la structure α peuvent contenir jusqu'à 11 % en poids de nickel; si les joints α se superposent aux anciens joints γ, la teneur peut atteindre 14 % de nickel.

— *Pour l'alliage à* 10 % *de nickel,* l'hérédité structurale est presque totale; les interfaces α épousent donc les joints γ enrichis jusqu'à 15,5 % en nickel; la matrice est appauvrie avec une teneur moyenne de 9 % en nickel; certaines zones voisines des joints γ ne contiennent que 7,7 % de nickel.

Les alliages trempés présentent quelques variations ne dépassant cependant pas 1 % en concentration de nickel entre la matrice et les interfaces.

2° Ces constatations nous permettent d'expliciter, en raisonnant sur les mécanismes de transformation, la notion de structure « intermédiaire ». Étant donné l'écart de température entre les limites supérieures des

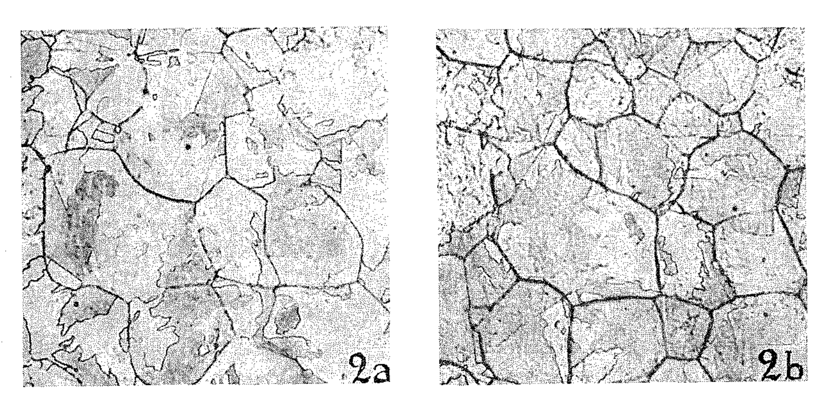


Fig. 2 *a*. — Aspect micrographique d'un échantillon à 10 % de nickel refroidi à 150°C/h, après attaque de 5 s au potentiel E = — 140 mV/ECS. (G × 400.)

Fig. 2 *b* — Aspect micrographique de la même plage après attaque de 5 s au potentiel E = — 100 mV/ECS. (G × 400.)

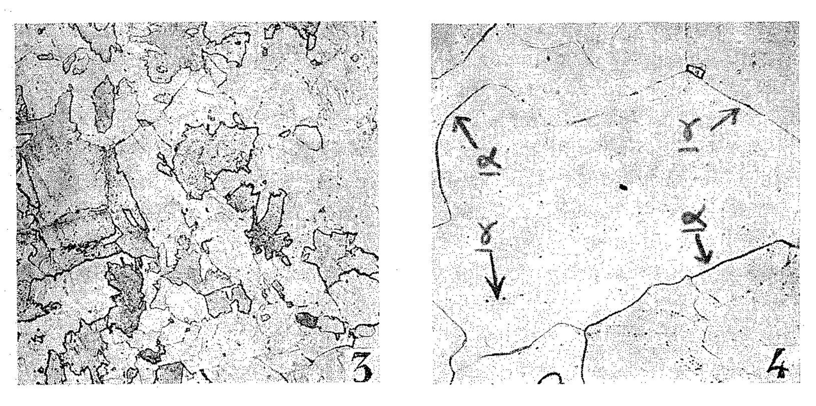


Fig. 3. — Aspect micrographique d'un échantillon à 10 % de nickel trempé à — 60° C, après attaque de 5 s au potentiel E = — 95 mV/ECS. (G × 200.)

Fig. 4. — Aspect micrographique d'un échantillon à 4 % en poids de nickel refroidi lentement, après attaque de 5 s à E_c = — 150 mV/ECS. (G × 200.)

divers diagrammes d'équilibre [(6), (7)] et la limite d'apparition de la phase α' formée par cisaillement définie par le diagramme de Jones et Pumphrey (8), l'apparition de telle ou telle microstructure est conditionnée par l'intervention plus ou moins importante d'une diffusion limitée aux anciens joints γ.

— Pour des teneurs allant jusqu'à 6 % en poids de nickel, cette diffusion n'est pas négligeable, car si l'écart entre les températures limites du domaine biphasé défini à l'équilibre et par Jones et Pumphrey est moins important que pour les teneurs supérieures, la température de transition $\gamma \rightarrow \alpha$ d'équilibre est très élevée. Mais comme ces alliages sont à l'ambiante hors du domaine biphasé prévu par les différents diagrammes d'équilibre [(6), (7)] il y a possibilité de réhomogénéisation en phase α; cependant, le processus diffusionnel aux joints γ est intervenu comme le montre la micrographie d'un alliage à 4 % de nickel refroidi lentement (*fig.* 4), de plus, l'analyse à la microsonde à l'aplomb des traces des joints γ décèle un enrichissement en nickel jusqu'à 6 %. La réhomogénéisation s'accompagne d'un déplacement des joints, d'où peu d'hérédité structurale entre la phase α et la phase mère.

— Pour les teneurs supérieures à 12 % en poids de nickel, la diffusion est beaucoup plus limitée, cependant les joints γ restent nettement marqués pour les structures refroidies lentement et un appauvrissement de 1 % environ en nickel peut être encore décelé à l'aplomb de ces joints pour l'alliage à 20 % de nickel; dans ce même alliage trempé, les joints γ se devinent simplement par le changement d'orientation des plaquettes de martensite massive, l'hérédité structurale étant complète, mais ils ne sont jamais matérialisés par une attaque sélective.

— Pour les teneurs intermédiaires l'évolution partielle vers l'état d'équilibre localisée aux anciens joints γ peut être très importante avant qu'intervienne l'apparition de la phase α' par cisaillement et sans possibilité de réhomogénéisation.

La distinction morphologique entre ferrite équiaxe et martensite massive repose donc sur la détection possible d'un mécanisme de diffusion limitée aux interfaces intervenant avant la réaction par cisaillement, mais n'implique absolument pas une différence fondamentale dans les mécanismes de transformation au refroidissement.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) L. Habraken et M. Economopoulos, *Publ. de l'Université de Liège*, Fac des Sc. Appl., 8, 1968, p. 21.

(2) O. R. Speich et P. R. Swann, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, 1965, p. 48.

(3) W. S. Owen, E. A. Wilson et T. Bell, *High Strength Materials* (*Proc. 2rd Berkeley Intern. Conf.*, John Wiley, 1965, p. 167.

(4) E. Jolles Mme L. Priester, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, n° 4, 1970, p. 261-276.

(5) Mme L. Priester, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2039.

(6) W. S. Owen et Y. A. Liu, *J. Iron and Steel Inst.*, 163, 1949, p. 132.

(7) J. I. Goldstein et R. E. Ogilvie, *Trans. A. M. I. E.*, 233, 1963, p. 2083.

(8) F. W. Jones et W. I. Pumphrey, *J. Iron and Steel Inst.*, 163, 1949, p. 121-131.

Laboratoire de Métallurgie,
Université Paris-Sud
Centre d'Orsay,
Bât. 410-415,
91-*Orsay, Essonne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Viscoplasticité de cristaux métalliques. Influence du frottement visqueux sur la vitesse des dislocations.* Note (*) de M. **Maurice Leroy** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Louis Néel.

Par la mesure de déformation de monocristaux métalliques soumis à des champs magnétiques intenses et pulsés, on étudie l'influence du frottement visqueux sur la vitesse des dislocations. La détermination expérimentale du coefficient de frottement visqueux entre 4,2 et 300 K permet de faire l'examen critique des divers modèles d'interaction dislocations phonons et dislocations électrons.

Dans la déformation des métaux à haute vitesse ($\dot{\varepsilon} > 10^3\ s^{-1}$), on peut considérer que la déformation dépend principalement de l'amortissement visqueux B des dislocations. En effet, la longueur du parcours d_{90} pour laquelle la dislocation atteint 90 % de sa vitesse limite v_1 vaut

(1) $$d_{90} = 1,4\, v_1 \frac{m}{B},$$

avec

(2) $$v_1 = \frac{\tau\, b}{B},$$

où m est la masse de la dislocation par unité de longueur et τ la contrainte exercée.

Les mesures de frottement interne (1) et d'atténuation des ultra-sons [(2), (3)] conduisent à donner à B une valeur d'environ 10^{-4} dyn.s.cm^{-2} à la température ambiante. Si l'on admet que $V/10 < v_1 < 2\,V/3$ où V est la vitesse du son, on calcule que

(3) $$8.\,|\vec{b}| < d_{90} < 50\,|\vec{b}|.$$

Ainsi la dislocation atteint sa vitesse limite au bout d'un parcours de quelques distances atomiques.

En considérant que la vitesse des dislocations vaut v_1 dans le cas de grands glissements, on peut écrire que la vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}_p$ est directement fonction de B et de la densité N_M des dislocations mobiles

(4) $$\dot{\varepsilon}_p = \frac{N_M\, b^2\, \tau}{B}.$$

Le coefficient d'amortissement B dépend des interactions dislocations-phonons, dislocations-électrons et de la diffusion des phonons. Par conséquent, il varie selon la température. On peut calculer B en évaluant la perte totale d'énergie due au mouvement d'une dislocation. Si η est

la viscosité du milieu, on montre que pour les dislocations vis et coin on a respectivement

$$B_v = \frac{b^2 \eta}{8 \pi a_0^2} \quad \text{et} \quad B_c \simeq \frac{3}{4} \frac{b^2 \eta}{8 \pi (1 - \nu)^2 a_0^2},$$

où a_0 est les rayons du cœur de la dislocation et ν le coefficient de Poisson. La viscoisté η est la somme de deux termes, la viscosité pho-

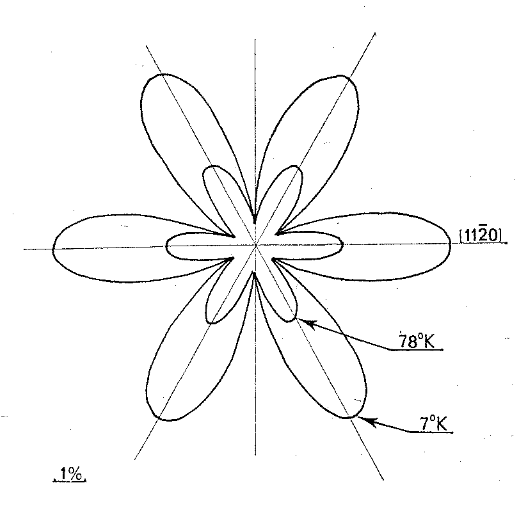


Fig. 1. — Courbes expérimentales comparatives de l'écoulement viscoplastique ε dans le plan basal (0001) de cristaux de zinc selon la température. Valeur du champ inducteur : 4,7 Wb.m^{-2}.

nique η_p et la viscosité électronique η_e. On démontre [(4), (5)] que

$$\eta_p = \frac{E_0 K_p}{C_{vp} \overline{V}}, \tag{5}$$

où K_p est la conductivité thermique, C_{vp} la chaleur spécifique due aux phonons, E_0 l'énergie thermique totale, $\overline{V}$ la vitesse moyenne de Debye et

$$\eta_e = 9.10^{11}.h^2 (3 \pi^2 N)^{\frac{3}{2}} 5 c^2 \rho,$$

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube et ρ la résistivité électrique du métal. Afin de mettre expérimentalement en évidence la variation de (4) avec la température nous avons sollicité des éprouvettes monocristallines planes et annulaires par des champs magnétiques intenses et pulsés et mesuré l'écoulement viscoplastique résultant (6). Le champ magnétique de 4,7 Wb.m^{-2} a été pulsé de 50 μs entre 293 et 5 K. Les éprouvettes étaient en plomb, zinc, aluminium, cuivre.

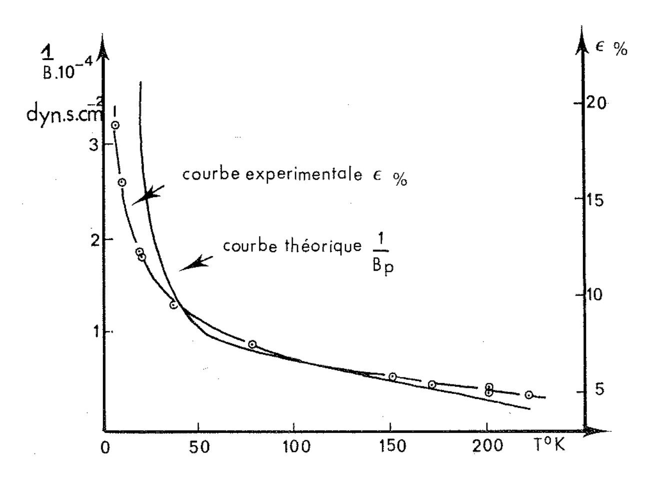


Fig. 2. — Courbe expérimentale de l'écoulement viscoplastique ε et courbe théorique du coefficient d'amortissement phonique selon la température. Cas du cuivre.

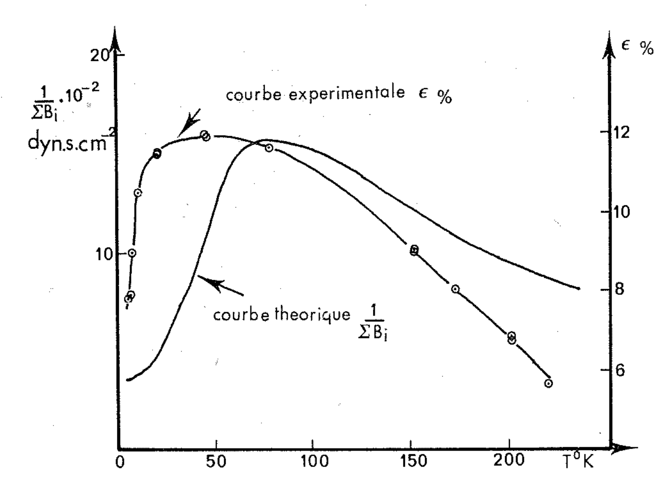


Fig. 3. — Courbe expérimentale de l'écoulement viscoplastique ε et courbe théorique des coefficients d'amortissement électronique et phonique selon la température. Cas de l'aluminium.

Les mesures de la déformation plastique selon les directions (exemple, *fig.* 1) ont permis d'établir les courbes de viscoplasticité et de mettre en évidence les contributions respectives des viscosités électronique et phonique et de comparer nos valeurs expérimentales à celles, théoriques, de Mason ([2]).

Pour le cuivre (*fig.* 2), seule intervient la viscosité phonique, tandis que pour l'aluminium le pic de déformation vers 40 K indique une contribution importante de la viscosité électronique (*fig.* 3).

Pour le zinc, l'écoulement viscoplastique dans le plan basal est faible et les maximums de déformation sont obtenus pour les directions $[11\bar{2}0]$ (*fig.* 1).

Le rapport des coefficients d'amortissement visqueux à 7 et 78 K est

$$\frac{B_{7\,K}}{B_{78\,K}} = 0,43.$$

Dans le cas du plomb nous avons pu comparer nos résultats expérimentaux avec ceux de V. P. Parameswaran ([4]) et de W. P. Mason (tableau).

TABLEAU

Comparaison des coefficients d'amortissement B *pour le plomb* (10^{-4} dyn.s.cm^{-2}).

	293 K	78 K	4,2 K
V. P. Mason..................	3,70	1,24	1,50
W. P. Parameswaran..........	3,43	2,22	1,52
M. Leroy.....................	—	2,42	1,5

Les résultats expérimentaux de V. P. Parameswaran obtenus par mesure du déplacement des dislocations sont concordants avec les nôtres. Celle de Mason dans le domaine supraconducteur ($B = 1,50.10^{-4}$ dyn.s.cm^{-2}) est proche des valeurs expérimentales, mais il n'en est pas de même aux températures plus élevés.

(*) Séance du 11 octobre 1971.
(1) G. A. ALERS et D. O. THOMPSON, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 283.
(2) W. P. MASON, in *Dislocations dynamics*, 1968.
(3) A. HIKATA et C. ELBAUM, *Phys. Rev. Letters*, 18, 1967, p. 750.
(4) V. P. PARAMESWARAN et J. WEERTMAN, *Scripta Metalurgica*, 3, 1969, p. 477-480.
(5) W. G. FERGUSON, A. KUMAR et J. E. DORN, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 1189.
(6) M. LEROY, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 899.

École Nationale Supérieure
de Mécanique,
Laboratoire de Physique du Métal,
3, rue du Maréchal-Joffre,
44-Nantes,
Loire-Atlantique.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Interaction des élongations dues aux zones de Guinier-Preston avec la bande de Kikuchi* 200 *dans l'alliage* Al-4 % Cu. Note (*) de Mlle **Annie Hauet** et M. **Pierre Haymann**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La traînée due aux zones G. P. dans l'alliage Al-4 % Cu ayant subi un revenu de quelques heures à 100°C voit son intensité annulée ou renforcée selon sa position à l'intérieur de la bande de Kikuchi 200. Cet effet pourrait permettre d'étudier l'absorption à l'intérieur de la bande de Kikuchi.

Le diagramme de diffraction d'une lame mince d'aluminium d'une épaisseur de l'ordre de 1000 Å, présente lors de l'interaction systématique 200, une bande de Kikuchi, bordée d'une ligne d'intensité faible,

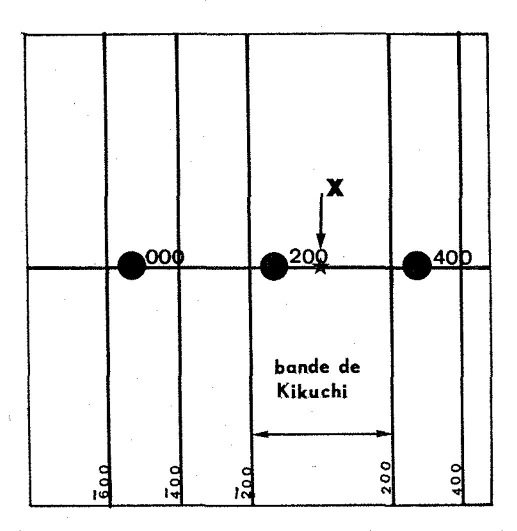


Fig. 1. — Axe systématique [200] d'un C. F. C. (aluminium).

correspondant à la ligne $\bar{2}00$, et d'une ligne lumineuse, correspondant à la ligne 200 ; apparaissent également les lignes d'indices multiples (*fig.* 1). A partir de la ligne $\bar{2}00$ et jusqu'au-delà de la ligne 600, existe une zone à l'intérieur de laquelle le fond continu est peu intense, le contraste à l'intérieur de cette zone étant fonction de l'orientation et plus précisément de la position de l'axe de zone par rapport au faisceau incident. Encore mal expliquées, cette région de faible intensité et la bande de Kikuchi ont été interprétées à l'aide de la mécanique classique et de la mécanique quantique [(1), (2)]. On peut admettre que les électrons sont

canalisés entre les plans atomiques parallèles aux plans (200) et subissent une diffusion avec ou sans perte d'énergie. On peut aussi représenter la diffusion inélastique ou quasi élastique à l'intérieur des bandes de Kikuchi par une distribution continue de points d'ondes sur des surfaces de dispersion d'énergies diverses. L'orientation détermine des régions d'absorption maximale et minimale.

A ce phénomène de diffraction de Kikuchi, nous avons voulu superposer un autre phénomène de diffraction qui soit initialement indépendant du premier, qui puisse être aussi d'origine élastique ou inélastique, et nous avons choisi les élongations dues aux zones de Guinier-Preston dans

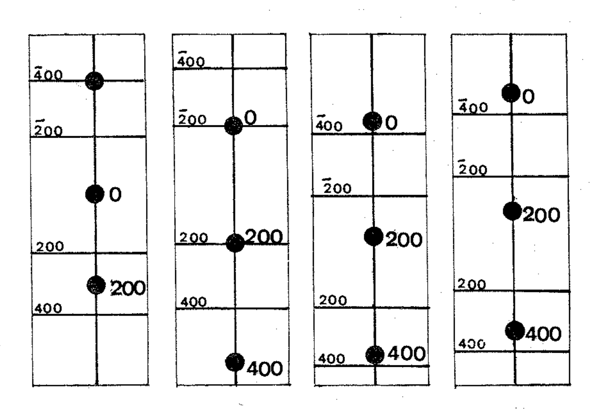


Fig. 2. — Orientation des diagrammes de la figure 3.

l'alliage aluminium-cuivre. Nous pensons que certains effets de résonance pourraient apporter une contribution à l'étude des lignes de Kikuchi et à celle de la précipitation.

Notre alliage Al-4 % Cu ([3]) est homogénéisé, trempé à partir de 540°C dans la glace fondante, puis subit un revenu dans un bain d'huile à 100°C d'une durée pouvant varier de 1 à 24 h. Il est ensuite aminci dans un bain d'acide perchlorique et d'alcool éthylique par une méthode de jets. On observe l'échantillon au microscope électronique O. P. L. sous une tension de 75 kV.

Explication de la Planche

Fig. 3 *a*. — Diagrammes d'Al-4 % Cu trempé et vieilli 15 h à 100°C, axe systématique [200].

Fig. 3 *b*. — Diagrammes d'Al-4 % Cu trempé et vieilli 24 h à 100°C, axe systématique [200].

Fig. 4. — Diagramme d'Al-4 % Cu trempé et vieilli 24 h à 100°C, axe [200] sans diagramme de Kikuchi.

Fig. 3 *a*

Fig. 3 *b*

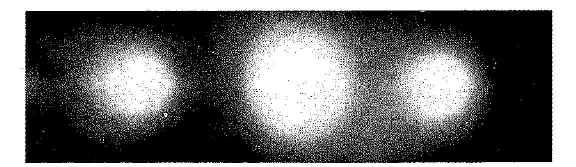


Fig. 4

Nous nous plaçons en interaction systématique 200, avec l'axe de zone le plus près possible de cet axe [200], et effectuons une rotation autour d'une direction perpendiculaire à la direction systématique, tout ceci avec la précision que nous permet notre platine goniométrique qui possède un seul mouvement de rotation autour d'un axe situé dans le plan de l'objet.

Nous étudions l'intensité des élongations dues aux zones de Guinier-Preston lorsque la projection sur l'axe [200] de l'intersection de l'axe de zone, X, avec le plan de l'écran, se déplace entre l'origine et le centre du segment joignant les points 200 et 400.

Lors de la précipitation, la traînée apparaît d'abord entre les taches 200 et 400, lorsque le point 200 se trouve hors de la bande peu intense limitant la bande de Kikuchi; les deux taches 200 et 400 sont à l'intérieur de la zone de faible intensité définie plus haut. La traînée devient floue au passage de la ligne lumineuse limitant la bande de Kikuchi 200. Il semble que l'apparition de cette élongation soit favorisée à la fois par la faible intensité du fond continu et par l'interaction possible des deux taches 200 et 400. Il faut admettre également que l'on se trouve dans une région de la bande de Kikuchi, ou de la bande de canalisation où l'absorption d'ondes incohérentes entre elles est faible. Aucune élongation n'apparaît dans la partie peu lumineuse de la bande de Kikuchi, soit entre l'origine et la tache 200, région où l'absorption est importante (*fig.* 2 et 3 *a*).

Si l'on prolonge la durée du revenu, l'effet reste le même et l'intensité de la traînée croît (*fig.* 3 *b*).

Si l'on déplace le point X vers le centre du diagramme la bande de Kikuchi présente une intensité très faible, et, bien que la condition de Bragg soit presque réalisée, aucune traînée n'apparaît avant 12 h de traitement thermique. Au-delà une traînée peu intense relie le spot 200 à la tache centrale (*fig.* 3).

En position symétrique, la traînée devient intense à l'extérieur du segment joignant $\bar{2}00$ et 200.

Aux rayons X, on n'observe pas d'élongation de la tache 200 vers l'origine [([3]), ([4])]. Il existe dans doute en microscopie électronique un effet analogue dont il faudra tenir compte pour une étude quantitative; toutefois cet effet est toujours masqué par des effets dynamiques de diffraction, et en effet, lorsque la diffraction de Kikuchi n'existe pas, nous observons une trainée tout au long de l'axe [200] avec une intensité qui possède la périodicité du réseau réciproque (*fig.* 4).

La mise en évidence d'une région de la bande de Kikuchi où est absorbée l'élongation due aux zones de Guinier-Preston, et d'une région où son intensité se trouve accrue, ainsi que l'obtention de certaines conditions

d'excitation maximale, nous semblent intéressantes pour l'étude des phénomènes liés au contraste et nous envisageons de poursuivre notre étude à l'aide d'un filtre de vitesse.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) LEWIS T. CHADDERTON, Science Center/Aerospace and Systems Group North American Rockwell Corporation, June 6, 1968.
(2) P. DUVAL, P. HENOC et L. HENRY, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 1108.
(3) R. GRAF, *Thèse Doctorat ès sciences*, 1956.
(4) A. GUINIER, *Solid State Physics*, 1959, V. 9.

Laboratoire
de Microscopie électronique.
Faculté des Sciences,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

MÉTALLURGIE. — *Influence de la vitesse de croissance des cristaux d'un agrégat polycristallin sur sa densification.* Note (*) de MM. **Claude Lacour** et **Max Paulus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Nous étudions dans le présent travail l'influence de la croissance des cristaux d'un agrégat polycristallin sur la densification de cet agrégat au cours du traitement de frittage isotherme. Nous établissons, dans un premier temps, une loi de densification en partant de la loi classique de croissance des cristaux, loi dans laquelle l'accroissement du carré du diamètre spatial moyen des cristaux en fonction du temps est supposé constant. Dans un second temps, et en nous appuyant sur des résultats précédents [1], nous proposons une loi de densification, sous la forme d'abaques, en fonction du temps et de l'écart-type du diamètre des cristaux. Enfin, nous montrons que cette dernière relation permet le choix de l'écart-type initial qui pourra accroître ou réduire la densité finale et conduit à un bon accord avec les résultats expérimentaux classiques.

1. Loi de frittage a écart-type des diamètres des cristaux constant. — La loi de frittage qui correspond à la réduction du diamètre des pores est couramment représentée par la relation

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{K'' D_0 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right)}{d_{3(0)}^3 RT}, \tag{1}$$

avec : P, porosité au temps $t = t$; K'', coefficient propre au matériau; D_0, facteur de fréquence du coefficient de diffusion en volume; Q_1, énergie d'activation de la diffusion en volume; $d_{3(0)}$, diamètre spatial des cristaux au temps $t = 0$; T, température absolue de frittage; R, constante des gaz parfaits.

La relation (1) traduit une évolution linéaire de ΔP en fonction du temps avec $\Delta P = P_0 - P$ et P_0, porosité au temps $t = 0$. Or, l'expérience montre que, si la vitesse de densification est quasi constante au tout début du traitement thermique, elle décroît rapidement puis tend vers zéro avant que la densité théorique soit atteinte.

Or il est bien connu que ceci est dû essentiellement au fait que cette relation ne tient pas compte de l'évolution du diamètre des cristaux en fonction du temps. Il est donc nécessaire d'introduire la loi de croissance des cristaux de l'agrégat polycristallin pour établir la loi de densification de cet agrégat.

Si l'on considère la loi classique de croissance des cristaux (2) dans un agrégat polycristallin :

$$d_3^3 = \left[\frac{K_0\, t \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right)}{T} + d_{3(0)}^2\right]^{\frac{3}{2}}, \tag{2}$$

avec : d_3, diamètre spatial des cristaux au temps $t = t$;
K_0, constante;
Q_2, énergie d'activation des sauts atomiques ou ioniques aux joints.

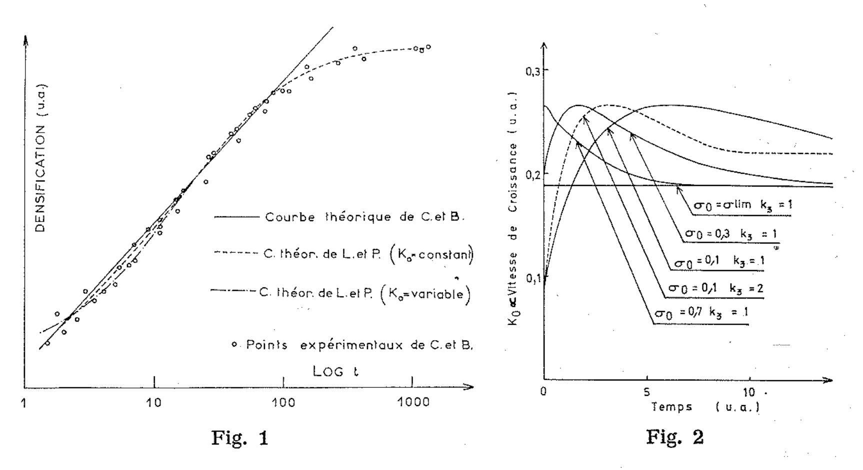


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Comparaison des points expérimentaux de Coble et Burke avec leur courbe théorique (en trait plein) et avec les deux courbes théoriques des auteurs qui sont confondues à partir de $t \simeq 20$.

Fig. 2. — Variation du terme K_0 en fonction du temps pour différentes valeurs de l'écart-type initial [1].

En substituant la relation (2) à $d^3_{3(0)}$ dans la relation (1) et après intégration, on obtient directement une expression de ΔP qui tient compte du grossissement des cristaux :

$$(3) \qquad \Delta P = \frac{2\,K''\,D_0 \exp\left(\dfrac{Q_2 - Q_1}{RT}\right)}{K_0\,R} \left[\frac{1}{d_{3(0)}} - \frac{1}{d^2_{3(0)} + K_0\,t \exp\left(-\dfrac{Q_2}{RT}\right)}\right].$$

Cette relation montre immédiatement que pour un temps suffisamment long, le deuxième terme entre crochets est négligeable devant $1/d_{3(0)}$; et ainsi

$$(4) \qquad \Delta P \to \frac{2\,K''\,D_0 \exp\left(\dfrac{Q_2 - Q_1}{RT}\right)}{K_0\,R\,d_{3(0)}} = \Delta P_{\max}$$

sous réserve que l'agrégat conserve sa structure initiale au cours du frittage (localisation des pores aux joints).

Il est intéressant de comparer les conclusions qu'impliquent l'équation (3) aux résultats théoriques et expérimentaux de Coble et Burke [2]. Nous ne discuterons, pour simplifier, que ceux de ces auteurs qui proposent une loi de densification en $\Delta P = f(\text{Log}\,t)$ et dont les résultats expérimentaux se retrouvent assez fréquemment chez d'autres expérimentateurs. Coble et Burke expliquent l'écart entre leurs résultats expérimentaux et leur loi théorique (*fig.* 1, courbe en trait plein) par l'existence d'un gradient de densité dans les échantillons comprimés; ce gradient

modifiant la loi de variation de la densité en fonction du temps. En réalité, cet état tient vraisemblablement au fait que la loi de croissance des cristaux que ces auteurs ont utilisée suppose un diamètre initial des cristaux nul.

En fait, notre loi de croissance des cristaux permet d'observer une correspondance assez satisfaisante entre la courbe théorique représentative de l'équation (3) (*fig.* 1, courbe pointillée) et les points expéri-

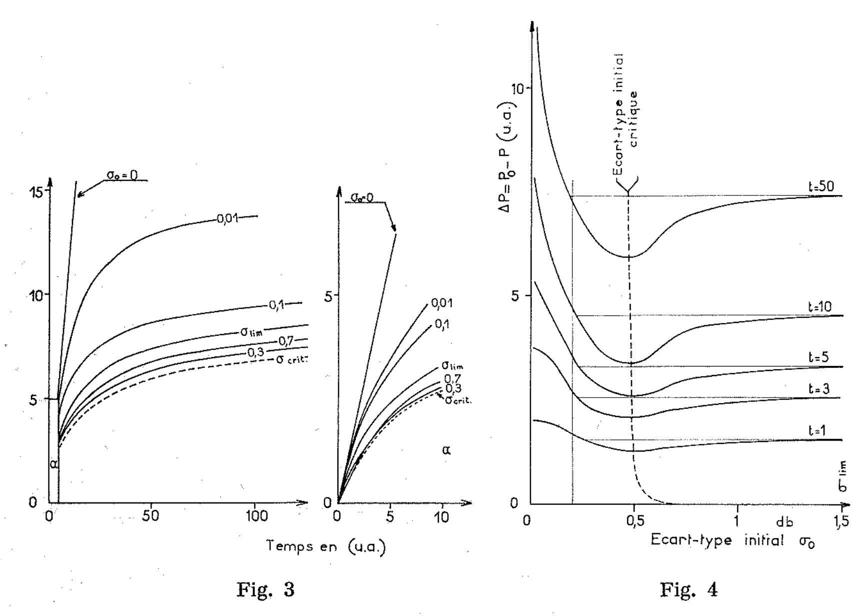


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation de la porosité $\Delta P = P_0 - P$ en unité arbitraire en fonction du temps pour différentes valeurs de l'écart-type initial.

Fig. 4. — Variation de la porosité en fonction de l'écart-type initial pour différents temps de traitement isotherme.

mentaux. Toutefois, on remarque pour les temps faibles un point d'inflexion dans les points expérimentaux dont ne rend pas compte la courbe représentative de l'équation (3), mais que l'introduction de la variation de l'écart-type du diamètre des cristaux va permettre de corriger.

2. Loi de frittage a écart-type des diamètres de cristaux variable. — L'équation (3) n'est correcte que si le terme K_0 est constant. Or nous avons montré [(1), (3)] que K_0 est fonction du temps, par suite des variations de l'écart-type du diamètre des cristaux de l'agrégat. En particulier, nous avons montré que K_0 tendait vers une valeur limite en fonction du temps et cela d'autant plus vite que l'écart-type initial σ_0 était voisin de l'écart-type final $\sigma_{\lim} \simeq 1{,}5$ db (*fig.* 2) [db : unité logarithmique du diamètre des cristaux (1), (3)].

Les valeurs obtenues à partir de l'équation de croissance (5), tirées d'un travail précédent [1], ont été portées dans l'équation (1), puis par intégration graphique nous avons tracé les courbes représentatives des variations de la densification ΔP en fonction du temps et de l'écart-type initial (*fig.* 3) :

$$(5)\quad \bar{\bar{d}}_3^2 - \bar{\bar{d}}_{3(0)}^2 = \frac{\dfrac{k_1 \exp\left(-\dfrac{Q_2}{RT}\right)}{T}}{k_3 . k_2^{\sigma_{\mathrm{lim}}} \log(1+\sigma_0)} \times \left\{ \frac{1}{\log k_2}\left(\exp\frac{(\sigma_{\mathrm{lim}}-\sigma_0)\log k_2}{(1+\sigma_0)^{k_3 t}} - \exp(\sigma_{\mathrm{lim}}-\sigma_0)\log k_2\right) + \sigma_{\mathrm{lim}} k_3 \log(1+\sigma_0)\, t - \sigma_{\mathrm{lim}} \sum_{n=1}^{n=n} \frac{(\log k_2)^n (\sigma_{\mathrm{lim}}-\sigma_0)^n}{n.n!} \times \left[\frac{1}{(1+\sigma_0)^{n k_3 t}} - 1\right] \right\},$$

avec k_1, k_3 = Ctes et $k_2 = 10^{0,6} \simeq 4$.

L'examen des courbes de la figure 3 montre que des densités très différentes peuvent être obtenues suivant la valeur de l'écart-type initial σ_0.

On remarque sur la figure 4 l'existence d'une valeur $\sigma_0 \simeq 0{,}2$ db qui conduit au même taux de densification que $\sigma_0 = \sigma_{\mathrm{lim}}$. Pour $\sigma_0 < 0{,}2$ db la densification sera pour un temps donné d'autant plus grande que σ_0 sera plus petit, alors que pour $0{,}2 < \sigma_0 < \sigma_{\mathrm{lim}}$ la densification passe par un minimum, pour une valeur critique de σ_0 (variable avec le temps, comme le montre la courbe pointillée de la figure 4). Cette valeur de σ_0 critique est presque constante et voisine de 0,5 db dans un large intervalle de temps.

Ceci montre pratiquement que si les tentatives d'abaissement de σ_0, dans le but d'atteindre des taux élevés de densification, n'aboutissent pas à une valeur de σ_0 inférieure à 0,2 db, cette technique est inopérante.

D'autre part, il est intéressant d'observer que si l'on représente les variations de la porosité ΔP en fonction du logarithme du temps (*fig.* 1, courbe en trait discontinu), il apparaît un point d'inflexion qui entraîne une correspondance plus satisfaisante entre cette courbe théorique (K_0 variable, c'est-à-dire σ variable) et les points expérimentaux qu'entre ces mêmes points et notre courbe théorique (K_0 = Cte, c'est-à-dire σ constant) de la figure 1, courbe pointillée.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) C. LACOUR et M. PAULUS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 653.
(2) R. L. COBLE et J. E. BURKE, *IVth International Symposium : Reactivity of Solids*, Elsevier Publishing Co, 1961, p. 38-51.
(3) M. PAULUS, *J. Rech. C. N. R. S.* (France), 1963, n° 63, p. 141-183.

C. N. R. S., Groupe d'Étude et de Synthèse des Microstructures, 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le fractionnement de polymères par électrodépôt.* Note (*) de M. **Mihailo S. Jaćović** et Mme **Jasmina Radovći-Adžći**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrodéposition de macromolécules chimiquement hétérogènes et polymoléculaires provoque une séparation des espèces suivant leur teneur en groupes carboxyliques. Les courbes expérimentales de distributions sont comparables aux courbes théoriques pour les polymères étudiés.

Les polymères pouvant être électrodéposés ont une teneur en groupes carboxyliques suffisante pour les rendre solubles dans l'eau sous la forme de sel d'ammonium.

L'électrodéposition d'un tel polymère, à partir de sa solution, comporte des phénomènes d'électrolyse, d'électrophorèse, de précipitation et d'électroosmose. L'électrolyse provoque l'augmentation de la concentration d'ions hydrogène sur l'anode vers laquelle sont transportés, par électrophorèse, des macroions carboxyliques; la précipitation de macromolécules non ionisées ainsi formées est suivie d'une déshydratation partielle par électroosmose.

Compte tenu de la polymolécularité et de l'hétérogénéité chimique des macromolécules, il est logique d'envisager l'ordre dans lequel sont précipitées des espèces qui se différencient par leur masse moléculaire et par leur teneur en groupes carboxyliques.

Il a été observé que la première fraction électrodéposée a parfois une teneur en groupes carboxyliques inférieure à celle du polymère de départ [1], alors que le polymère restant dans la solution se trouve enrichi en groupes carboxyliques [2].

Le présent travail a pour but de mettre en évidence l'influence de la teneur en groupes carboxyliques et de la masse moléculaire sur l'électrodéposition des polymères.

Polyadipate de diéthylène-glycol. — Ce polymère a été obtenu par la réaction de polycondensation du diéthylène-glycol et de l'acide adipique en excès. D'après son indice d'acide I_A et d'hydroxyle I_{OH}, il est possible de calculer le rapport molaire initial du diéthylène glycol et de l'acide adipique (r), ainsi que le degré d'avancement de la réaction (p), en posant

$$\bar{I}_A = \frac{2{,}56110\,(1-pr)}{rM_{DEG} + M_{AA} - 2{,}18\,pr}, \qquad \bar{I}_{OH} = \frac{2{,}56110\,(1-p)\,r}{rM_{DEG} + M_{AA} - 2{,}18\,pr},$$

où $M_{DEG} = 106{,}12$ et $M_{AA} = 146{,}14$ sont respectivement les masses moléculaires de diéthylène glycol et d'acide adipique. Il s'ensuit :

$$r = 0{,}9247; \qquad p = 0{,}9919; \qquad \overline{DP} = \frac{1+r}{1+r-2\,pr} = 21{,}30.$$

Résultant d'une polycondensation incomplète de monomères bifonctionnels en rapport non stœchiométrique [3], ce polymère comporte

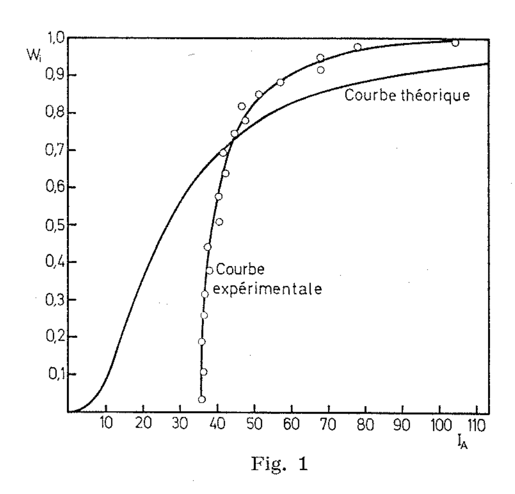


Fig. 1

trois types de molécules linéaires dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

Pour l'ensemble de molécules des types COOH/COOH et COOH/OH, nous avons obtenu la courbe de distribution pondérale de l'indice d'acide représentée sur la figure 1.

TABLEAU I

Type COOH/COOH	Type COOH/OH	Type OH/OH
$H[OCO(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2]_{\frac{x-1}{2}}$ $-OCO(CH_2)_4COOH$	$H[OCO(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2]_{\frac{x}{2}}OH$	$HO[CH_2CH_2OCH_2CH_2OCO(CH_2)_4COO]_{\frac{x-1}{2}}$ $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
$w_x = xp^{x-1}r^{x/2}(1-pr)^2r^{-1/2}(1+r)^{-1}$	$w_x = xp^{x-1}r^{x/2}2(1-p)(1-pr)(1+r)^{-1}$	$w_x = xp^{x-1}r^{x/2}(1-p)^2r^{1/2}(1+r)^{-1}$
$\Sigma w_x = 0{,}8347$	$\Sigma w_x = 0{,}1578$	$\Sigma w_x = 0{,}0075$
$(I_A)_x = 2 \cdot 56110/(216{,}22\frac{x-1}{2} + 146{,}14)$	$(I_A)_x = 56110/(216{,}22\frac{x}{2} + 18{,}02)$	$(I_A)_x = 0$
$\Sigma w_x(I_A)_x = 38{,}66$	$\Sigma w_x(I_A)_x = 3{,}56$	$\Sigma w_x(I_A)_x = 0$

Une solution du sel triéthylammonium de ce polyadipate de diéthylèneglycol à 10 % a été soumise à l'épuisement de polymère par électro-dépositions successives. Celles-ci ont été effectuées à la température ambiante, sous agitation, avec une densité de courant anodique initiale de 1 mA/cm². Les résultats sont représentés dans le tableau II et sur la figure 1.

COPOLYMÈRE D'ACIDE MÉTHACRYLIQUE ET DE MÉTACRYLATE DE MÉTHYLE. — L'acide méthacrylique (0,090 mole) et le méthacrylate de méthyle (0,910 mole) ont été copolymérisés en solution toluénique à 105°, avec du peroxyde de benzoyle comme amorceur. L'indice d'acide du copolymère (I_A = 70 mg KOH/g) correspond à une composition moyenne de 0,123 mole d'acide méthacrylique et de 0,877 mole de méthacrylate de méthyle.

Connaissant les rapports de réactivité pour l'acide méthacrylique ($r_1 = 2{,}2$) et le méthacrylate de méthyle ($r_2 = 0{,}37$) [4], par intégration de l'équation générale de la copolymérisation [5], on constate que cette composition moyenne résulte d'une conversion de 70 % molaires environ. La fraction molaire de l'acide méthacrylique dans le copolymère varie

TABLEAU II

N° de fraction	Poids en mg	w_i	W_i	W_i pt.milieu	I_A	$w_i I_A$
1	922,1	0,0673	0,0673	0,0336	35.8	2,40
2	1094,9	0,0799	0,1472	0,1072	36,4	2,91
3	1060,0	0,0774	0,2246	0,1859	35,8	2,77
4	858,2	0,0626	0,2872	0,2559	36,3	2,27
5	749,7	0,0547	0,3419	0,3145	36,8	2,01
6	963,1	0,0703	0,4122	0,3770	38,2	2,68
7	841,1	0,0614	0,4736	0,4429	37,3	2,29
8	927,4	0,0677	0,5413	0,5074	40,7	2,75
9	896,3	0,0654	0,6067	0,5740	40,5	2,65
10	830,7	0,0606	0,6673	0,6370	42,3	2,56
11	727,9	0,0531	0,7204	0,6939	41,7	2,22
12	610,6	0,0446	0,7650	0,7427	44,5	1,98
13	456,8	0,0333	0,7983	0,7816	47.7	1,59
14	513,8	0,0375	0,8358	0,8171	46,7	1,75
15	393,8	0,0287	0,8645	0,8502	51,3	1,47
16	453,2	0,0331	0,8976	0,8811	57,0	1,89
17	458,8	0,0335	0,9311	0,9144	68,0	2,28
18	473,6	0,0346	0,9657	0,9484	67,8	2,34
19	283,3	0,0207	0,9864	0,9760	78,1	1,61
20	187,0	0,0136	1,0000	0,9932	104,6	1,43
						43,87

avec le taux de conversion de 0,204 ($I_A = 117{,}69$) à 0,042 ($I_A = 23{,}68$) de la façon représentée figure 2 sous la forme de la courbe de distribution pondérale de l'indice d'acide.

Les électrodépositions successives ont été effectuées, dans les conditions décrites ci-dessus, à partir d'une solution de sel triéthylammonium de ce copolymère à 1 %. Les résultats sont représentés dans le tableau III et sur la figure 2.

L'ensemble des résultats obtenus, nous amène aux conclusions suivantes :

L'électrodéposition de macromolécules chimiquement hétérogènes et polymoléculaires provoque un fractionnement net en fonction de leur teneur en groupes carboxyliques. L'indice d'acide des fractions extraites s'accroît constamment avec l'épuisement du bain. Le phénomène de précipitation est donc prépondérant pour la séparation, alors que l'électrophorèse n'a pas une influence décisive.

L'indice d'acide moyen des fractions électrodéposées est comparable à celui du polymère de départ. Cependant, la distribution de l'indice d'acide d'une fraction à l'autre se révèle plus étroite que la distribution théorique, témoignant d'un fractionnement incomplet dans les conditions opératoires utilisées. Il reste à déterminer l'influence de multiples facteurs

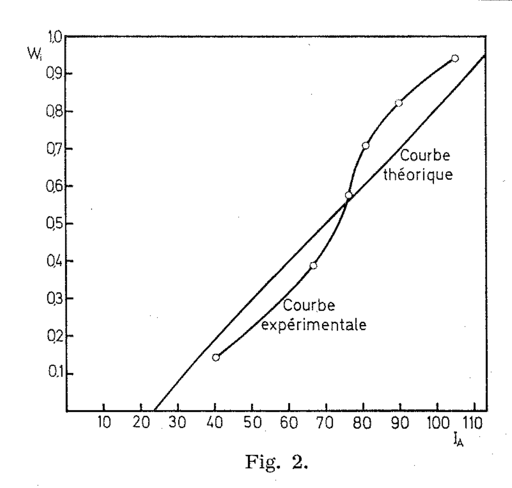


Fig. 2.

(concentration et pH du bain, agitation et densité de courant anodique) sur l'efficacité du fractionnement par électrodéposition.

L'influence de la masse moléculaire sur l'ordre de précipitation ne se fait pas sentir, si l'on en juge d'après le comportement du copolymère d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle dont toutes les

TABLEAU III.

N° de fraction	Poids en mg	w_i	W_i	W_i pt. milieu	I_A	$w_i I_A$
1	172,1	0,2832	0,2832	0,1416	40,2	11,38
2	127,8	0,2103	0,4935	0,3883	66,5	13,99
3	95,5	0,1571	0,6506	0,5721	76,3	11,99
4	67,7	0,1114	0,7620	0,7063	81,0	9,02
5	72,8	0,1198	0,8818	0,8219	90,0	10,78
6	71,8	0,1182	1,0000	0,9409	105,5	12,46
						69,62

fractions présentent la même viscosité intrinsèque. La variation de la masse moléculaire dans les fractions du polyadipate de diéthylène glycol doit être considérée comme une conséquence inévitable du fractionnement en fonction de la teneur en groupes carboxyliques terminaux.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) A. R. H. TAWN et J. R. BERRY, *J. Oil and Colour Chemist's Assoc.*, 48, 1965, p. 790.
(2) J. P. GIBOZ et J. LAHAYE, *Journal of Paint Technology*, 42, 1970, p. 501.
(3) P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1877.
(4) *Rohm and Haas Bulletin*, SP-88, 1960.
(5) I. SKEIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1781.

Institut de Chimie,
Technologie et Métallurgie,
Njegoševa 12, *Beograd,*
Yougoslavie,
et *Faculté de Technologie*
et Métallurgie,
Karnegijeva 4, *Beograd,*
Yougoslavie.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Analyse cryométrique de la solvatation par les ions fluor des particules oxymétalliques issues du fer, chrome, cérium et yttrium trivalents.* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce travail a pour but l'étude de la solvatation par les ions fluor de particules oxymétalliques; celles-ci se formant lors de la dissolution d'oxydes métalliques dans les fluorures et fluosels de même métal [1].

Il est la continuation de précédentes recherches ayant eu trait à la solvatation des ions $(ZrO)^{++}$, $(TiO)^{++}$ [1] et plus récemment des ions $(Al_2O_2)^{++}$ [2]. La méthode poursuivie nous paraît être, par son mode d'interprétation, un exemple intéressant de l'analyse cryométrique. Celle-ci trouvant un sens structural dans l'examen critique d'un faisceau de résultats obtenus dans une multiplicité de solvants variés.

Le principe de cette recherche est le suivant :

Pour un système dissous $(Mo)^+ + x F^-$ formé par le mélange de M_2O_3 et de fluorures ou fluosels du métal M [1].

a. Nous vérifions que l'ion fluor est en excès, en constatant cryométriquement qu'un ion F^- ajouté n'est pas capté.

b. Nous pouvons alors écrire très généralement :

$$[MO]^+ + x F^- \rightarrow \frac{1}{n}[(MO)_n F_y]^{(n-y)+} + \left(x - \frac{y}{n}\right) F^-,$$

où les deux inconnues n et y sont à évaluer.

1° Dans un solvant *non fluoré* le nombre total de particules (qui toutes sont alors cryométriquement actives) est

$$\nu_0 = \frac{1}{n} + x - \frac{y}{n}.$$

Le problème reste indéterminé car pour les valeurs fixées de x (qui sont connues), et de ν_0 (données expérimentalement), il existe toute une série de valeurs de n, soumises à la seule condition d'arithmétique chimique de conférer à y une valeur entière positive (ou nulle).

2° Le problème devient déterminé grâce à une seconde numération dans un *solvant fluoré* (où les F^- ne comptent plus par suite du théorème de Stortenbecker) donnant $\nu' = 1/n$.

Nous noterons immédiatement les points suivants :

1° Une variation de ν' en fonction des molarités traduit une variation de n, donc de la polymérisation, c'est le cas offert par la solution de Al_2O_3 dans la cryolithe (3).

2° Une variation de ν_0 avec ν' constant, traduit une variation de y donc de la solvatation à polymérisation constante (cas offert par $ZrOF_3$ dans BrK) (1). Nous en verrons des exemples dans notre travail actuel.

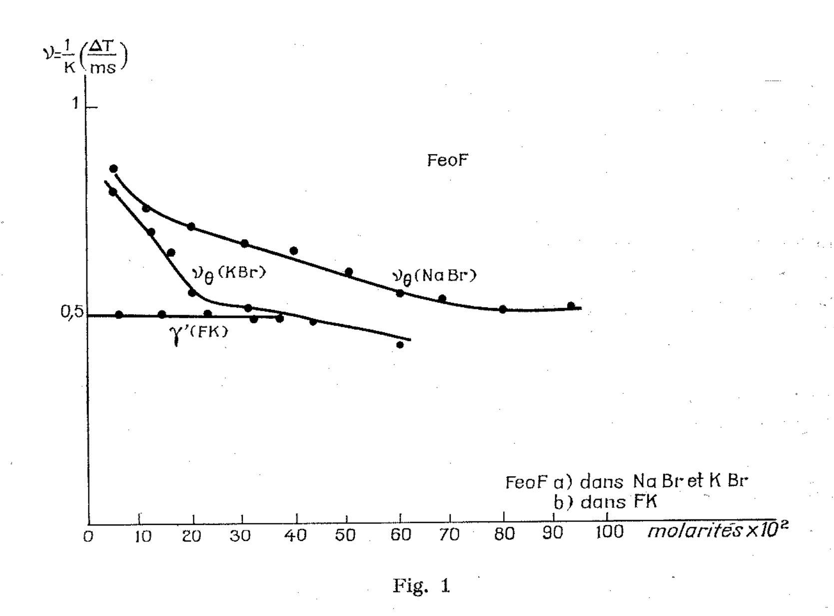


Fig. 1

3° Dans le cas d'une polymérisation le nombre donné pour ν' (et ν_0) est fractionnaire. Il y a analogie expérimentale avec les résultats donnés par une syncristallisation.

Ces deux cas peuvent être discriminés de la façon suivante.

Dans des solvants différents les syncristallisations ont une grande probabilité de voir varier leurs caractéristiques analytiques, ν' varie, alors que les polymérisations ont une très grande probabilité de donner la même valeur pour ce paramètre (5).

Nous avons étudié ici le système $(Mo)^+ + F^-$ ($x = 1$) initié par le mélange de $M_2O_3 + M_3F$. Nous avons en effet vérifié qu'il se produit toujours une réaction chimique entre ces substances généralisant ainsi les résultats obtenus précédemment [(2), (4)].

Critique des résultats (voir *fig.* 1 et 2).

Cérium : ν_0 tend, pour les deux solvants, ClK et ClNa, vers une valeur commune de 1/2. La syncristallisation est donc très improbable.

D'autre part cette valeur est pour ν' un maximum ($\nu_0 \geq \nu'$). Il n'y a donc pas de syncristallisation dans FK, et la polymérisation est donnée par $\nu' = 1/2$ ($n = 2$).

Pour la zone de molarité ou $\nu_0 = 1/2$ ($\nu' = 1/2$), $y = 2$.

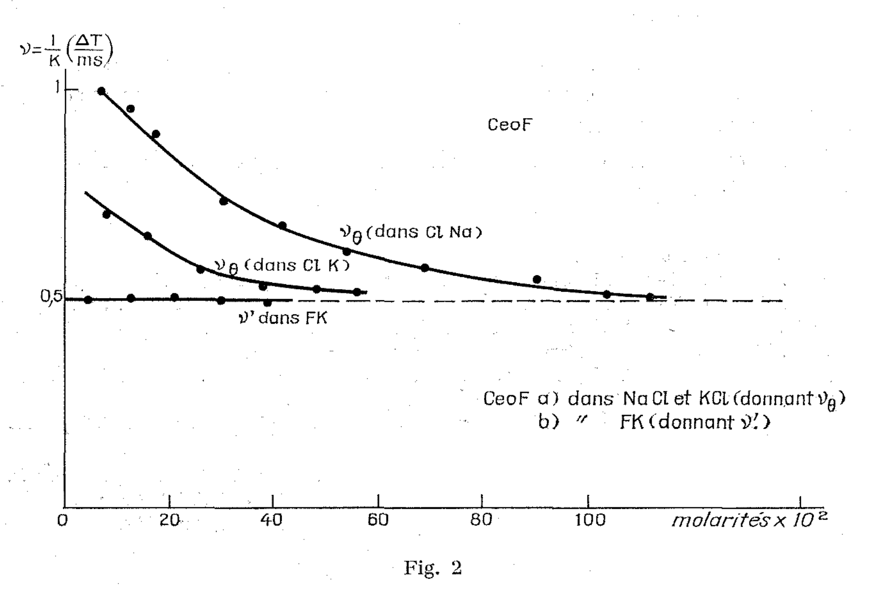


Fig. 2

La valeur de ν_0 tend, pour les deux solvants, vers une valeur commune de 1/2; ν' est constant et égal à 1/2.

Nous avons donc 1/2 $(Ce_2O_2F_2)^0$ qui à plus haute dilution (car ν_0 varie si ν' reste constant) (voir *fig.* 2) donne une coupure suivant le schéma :

$$\frac{1}{2}(Ce_2\,O_2\,F_2)^0 \rightleftharpoons \frac{1}{2}(Ce_2\,O_2\,F)^+ + \frac{1}{2}F^-.$$

Fer : Les résultats sont moins nets pour le fer car la courbe de ν' dans KBr tombe au-dessous de 1/2 (quoique une cassure se révèle pour cette valeur), cependant un schéma analogue au précédent, offert par le cérium, semble très probable, comme le suggère le résultat obtenu dans BrNa.

Yttrium et *chrome :* $\nu' = 1$. Il n'y a donc pas de polymérisation. ν_0 n'a pu être obtenu par suite de multiples syncristallisations; on peut avancer comme la plus probable ?, compte tenu des autres solvatations, la structure (Cr (Y) OF)^0.

Remarque importante. — Les quasi-paliers sont obtenus ici à des concentrations très élevées pour la cryométrie, de telle sorte que les fonctions d'excès des solutions régulières devraient intervenir. C'est peut-être ce qui se passe dans le cas du fer (dans KBr) (*fig.* 1).

Pour le cérium cette hypothèse ne peut être rejetée que si l'on admet par suite de compensations *fortuites* intervenant dans la relation généralisée de Hildebrand-Salström-Flood-Blander (6) [*voir* aussi (7)], un coefficient d'activité correspondant assez faible.

En résumé nous avons voulu mettre en évidence dans cette publication, les méthodes qui permettent de donner un sens structural à un ensemble de numérations cryométriques.

Dans notre cas il se produit finalement un oxyfluorure, dimérisé dans le cas du fer et du cérium.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) G. Petit et Mlle Ch. Bourlange, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 657.
(2) G. Petit et Mlle Ch. Bourlange, *Comptes rendus* 270, série C, 1970, p. 937.
(3) M. Rolin, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1951.
(4) G. Petit, *Rev. Hautes Températures et Réfract.*, 6, 1969, p. 121.
(5) G. Petit, *Rev. int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 6, 1969, p. 45.
(6) Sundheim, *Fused Salts*, Mac Graw Hills Book, 1964.
(7) Moelwyn Hugues, *Physical Chemistry*, 2e éd., Pergamon Press, London, 1961, p. 777.

Laboratoire de Physique générale,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Électrochimie dans la pyrrolidone-2. Étude de quelques composés de l'argent.* Note (*) de Mmes **Mylène Breant** et **Michèle Porteix** ([1]), présentée par M. Georges Champetier.

La formation de précipités AgX et de complexes AgX_2^- (X = Cl, Br, I, SCN, N_3) a été mise en évidence dans la pyrrolidone-2 et les constantes correspondantes ont été déterminées par potentiométrie (en milieu iodure, il se forme le complexe intermédiaire $Ag_3I_4^-$). Les pK_A des acides HX ont été déduits de la différence entre les constantes vraies et les constantes apparentes. Ces résultats ont permis d'évaluer les coefficients de solvatation des différents ions en solution suivant l'hypothèse de Strehlow.

Dans un précédent travail ([2]), nous avons déterminé l'étendue du domaine d'électroactivité dans la pyrrolidone-2 (PYRH) aux électrodes de platine poli, d'or, d'argent et de mercure, en présence de sels de métaux alcalins et d'ammonium quaternaires. A une électrode d'argent, la diminution du domaine d'électroactivité consécutive à la présence d'halogénures en solution traduit la formation de composés stables entre le cation Ag^+ provenant de l'oxydation de l'électrode et les anions halogénures. La présente Note est consacrée à l'étude de ces complexes et précipités.

Le solvant fondant à 25°C, tous les essais ont été effectués à la température de 30°C.

En milieu non complexant (acide perchlorique, acide nitrique, perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M), la courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation de l'argent se situe au voisinage de 0 V. En présence de perchlorate d'argent 5.10^{-3} M environ, la courbe traverse l'axe des abscisses sans inflexion. Le courant de diffusion relatif à la réduction des ions Ag^+ est proportionnel à la concentration en perchlorate d'argent. Les potentiels à courant nul suivent la loi de Nernst : la courbe $E = f(\lg |Ag^+|)$ est une droite de pente 60 mV/unité de lg pour des concentrations en cation Ag^+ variant de 5.10^{-4} M à 5.10^{-2} M (pente théorique à 30°C : 0,0603 V). Par extrapolation à C = 1, on obtient le potentiel standard E^0 du système Ag/Ag^+ :

$$E^0 = 0{,}019\ \text{V} + 0{,}010\ \text{V/système Fc/Fc}^+.$$

Les courbes voltampérométriques d'oxydation de l'argent *en présence de complexant* en concentration 5.10^{-3} M présentent deux vagues anodiques successives de hauteur égale (*fig.* 1) sauf en solution d'iodure. Par analogie avec les phénomènes observés dans d'autres solvants, le DMF ([3]), la NMP ([3]) et le DMA ([4]), il semble qu'il se forme des complexes solubles AgX_2^- et des sels insolubles AgX. L'analyse des courbes relatives au titrage conductimétrique d'une solution d'ion X^- par les ions Ag^+ (*fig.* 2) nous a permis de confirmer l'existence de ces espèces et d'en déterminer les

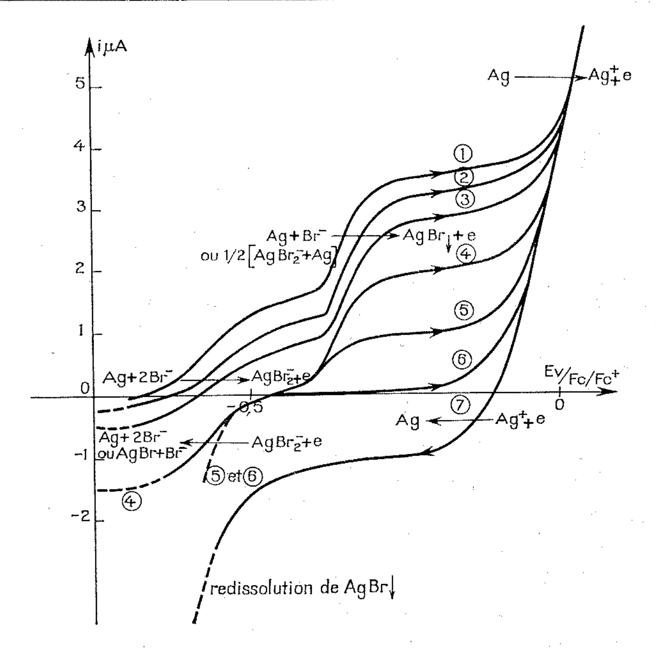


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'argent en présence de Br^- en milieu Et_4NClO_4 0,1 M.

Courbe 1 : $|Br^-| = C = 5.10^{-3}$ M, $|Ag^+| = 0$;
» 2 : $|Br^-| = C$, $|Ag^+| = C/8$;
» 3 : » , $|Ag^+| = C/4$;
» 4 : » , $|Ag^+| = C/2$;
» 5 : » , $|Ag^+| = 3\,C/4$;
» 6 : » , $|Ag^+| = C$;
» 7 : » , $|Ag^+| = 5\,C/4$.

Lors du tracé de la partie cathodique des courbes l'électrode indicatrice est recouverte de précipité.

formules AgX_2^-, AgX; dans le cas des iodures, nous avons mis en évidence un anion intermédiaire $Ag_3I_4^-$. L'oxydation de l'argent s'effectue donc, suivant le potentiel de l'électrode, selon deux mécanismes :

(1) $$Ag + 2\,X^- \rightarrow AgX_2^- + \bar{e},$$

(2) $$Ag + X^- \rightarrow AgX\downarrow + \bar{e}.$$

Les constantes de stabilité *vraies* $p\beta_2$ et $p\beta_{34}$ des différents complexes et les produits de solubilité *vrais* pK_S ont été déterminés à partir de l'exploitation des courbes de titrages de X^- par Ag^+ suivis par potentiométrie à intensité nulle. La force ionique a été fixée à une valeur voisine de 0,1 par addition de perchlorate de tétraéthylammonium.

Les courbes de dosages en milieu acide perchlorique 0,1 N nous ont permis d'atteindre les constantes *apparentes* à pH 1, $p\beta_2'$ et pK_S'. A partir

de la différence entre les constantes vraies et apparentes, nous avons pu calculer les constantes d'acidité pK_A des différents acides halogénés et pseudohalogénés selon la méthode utilisée dans la NMP ([3]). Les différents résultats ont été rassemblés dans le tableau I.

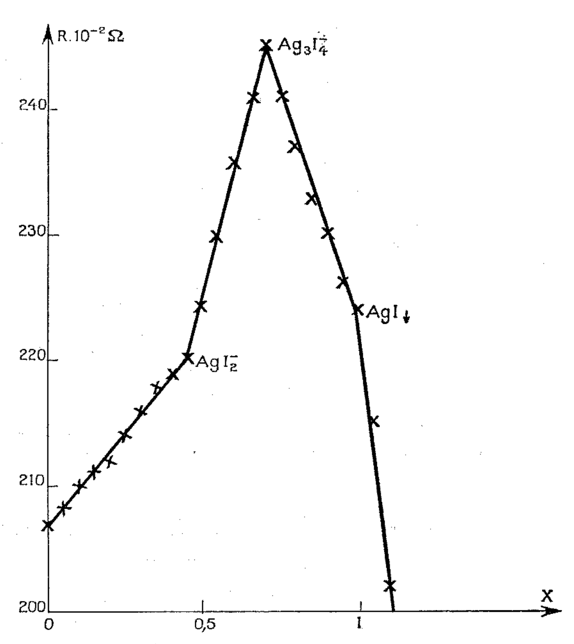


Fig. 2. — Titrage conductimétrique d'une solution de Bu_4NI 10^{-2} M par une solution de $AgClO_4$ 10^{-1} M.

L'estimation des coefficients de solvatation a été effectuée en utilisant l'hypothèse de Strehlow (invariance du potentiel standard du couple ferrocène/ferricinium quel que soit le solvant). Les calculs ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [([3]), ([5]), ([6]), ([7])]. Nous avons utilisé la méthode décrite par Trémillon ([6]).

TABLEAU I

Les valeurs sont données à ± 0,3 unité de pK.

Anions	pK_S	pK'_S	$p\beta_2$	$p\beta'_2$	pK_A (HX)	$p\beta_{34}$
Cl^-.........	10,4	10,2	10,6	10,2	0,8	–
Br^-.........	11,0	11,0	12,1	12,1	Fort	–
I^-..........	14,4	14,4	14,8	14,8	»	41,7
SCN^-.......	8,6	8,3	8,7	8,7	»	–
N_3^-..........	7,6	Pas de précipité	7,6	Pas de complexe	$\geq$ 4,8	–

L'eau a été choisie comme solvant de référence. Les produits de solubilité $(pK_S)_E$ et les constantes $(p\beta_2)_E$ à 30°C ont été obtenus par extrapolation graphique à partir des valeurs données dans la littérature [8]. Les coefficients de solvatation des différents ions sont rassemblés dans le tableau II.

Ces résultats nous permettent de comparer les pouvoirs solvatants de la PYRH et de la NMP. Ces deux solvants ont une structure identique [2] et des constantes diélectriques voisines, mais la PYRH est protique, c'est-à-dire donneur de liaison hydrogène alors que la NMP est aprotique. Nous constatons que le cation Ag^+ est solvaté de façon identique par la PYRH et la NMP. Ce phénomène est dû à la présence dans les molécules des deux solvants des doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote. Les petits anions (Cl^-, Br^-) sont plus solvatés par la PYRH par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. Le comportement vis-à-vis des gros anions est sensiblement le même dans les deux solvants.

TABLEAU II

Cation Ag^+ : $p^E\Gamma^S = 6,3$

X	$(pK_S)_E$ à 30°C	$(p\beta_2)_E$ à 30°C	$p^E\Gamma^S_X$	$p^E\Gamma^S_{AgX_2^-}$
Cl	9,6	5,2	—7,1	—2,5
Br	12,1	7,0	—5,2	+1,0
I	15,9	11,1	—4,8	+0,4
SCN	11,8	8,1	—3,1	+0,7
N_3	8,3	4,0	—5,6	—1,3

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) Ce travail présente les résultats obtenus par M. Porteix en vue d'une soutenance de thèse de doctorat ès sciences.

(2) C. Sinicki et M. Porteix, *J. Electroanal. Chem.* (à paraître).

(3) M. Bréant, C. Buisson, M. Porteix, J. L. Sue et J. P. Terrat, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 409.

(4) M. Bréant et J. Georges, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(5) A. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, A, 2, 1966, p. 220.

(6) C. Barraque, J. Vedel et B. Trémillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3421.

(7) C. Sinicki, *Thèse docteur ès sciences*, Lyon, 1969.

(8) L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability Constants of metal ion complexes*, The Chemical Society, London, 1964.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 100,
associée à l'Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
Laboratoire de Chimie industrielle
et analytique,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction de l'europium* (II) *par un dérivé de l'oxine*. Note (*) de MM. **Alain Lévêque** et **Robert Rosset**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'extraction de l'ion Eu^{2+} par la [7 α (O-carbométhoxyanilino) benzyl] 8-hydroxyquinoléine (HL) en solution dans le chloroforme est étudiée par une méthode potentiométrique. Le composé EuL_2, 2 HL est extrait dans la phase organique. Sa constante d'extraction est $10^{-9,4}$. L'extraction des ions Eu^{3+}, Zn^{2+} et Sr^{2+} par ce même composé a également été étudiée.

Pour séparer l'europium dans les mélanges de terres rares, on peut envisager de mettre à profit le fait que Eu^{3+} soit assez aisément réductible en Eu^{2+} (E_0 = − 0,35 V) et extraire sélectivement l'ion Eu^{2+}, les autres terres rares, au degré d'oxydation III^{+}, restant en solution. Il faut pour cela choisir des complexants qui extraient préférentiellement les cations portant deux charges. Une série de composés, dérivés de l'oxine, et donnés pour présenter cette propriété a été décrite par F. Umland et coll. ([1]). L'extraction de l'ion Eu^{2+} a été étudiée avec le premier terme de la série, la [7 α (O-carbométhoxyanilino) benzyl] 8-hydroxyquinoléine ou CMAB-oxine (que nous représenterons par HL) de formule

en solution dans le chloroforme.

Nous avons également étudié l'extraction par ce composé de l'ion Eu^{3+}, de l'ion Zn^{2+} qui accompagne Eu^{2+} lorsque celui-ci est obtenu par réduction par le zinc amalgamé, enfin, de l'ion Sr^{2+}, alcalino-terreux auquel on compare fréquemment Eu^{2+}.

La solution de chlorure d'europium (II) est obtenue par électrolyse à potentiel contrôlé, seule méthode permettant d'atteindre des rendements voisins de 100 % et des solutions ne contenant que l'ion Eu^{2+}.

Une étude de l'extraction par simples équilibres exige la séparation des phases et des dosages qu'il est très difficile, voire impossible, de réaliser sans une réoxydation partielle de l'ion Eu^{2+}, très réducteur.

La CMAB-oxine étant insoluble dans l'eau, nous avons employé une méthode potentiométrique ([2]), réalisant ainsi l'extraction dans une cellule étanche sous courant d'azote.

On suit la variation du pH lors de l'addition d'une base forte à un mélange de phase organique contenant HL et de phase aqueuse, initialement acide, contenant le cation à extraire. L'analyse mathématique de la courbe pH = f (quantité de base ajoutée) permet de déterminer la formule du

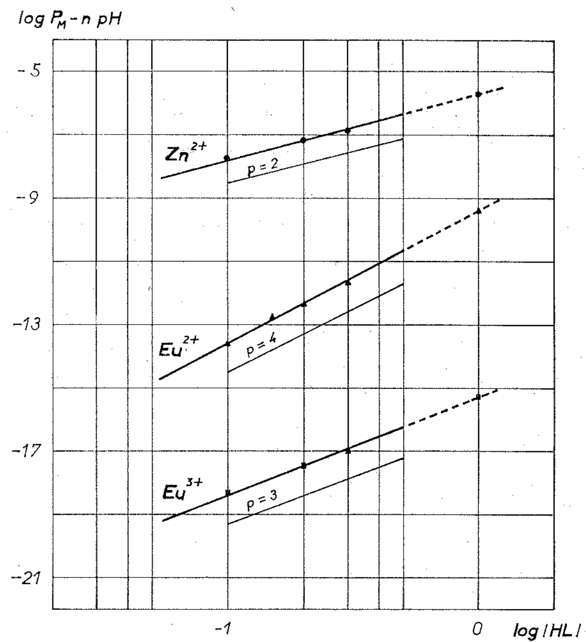


Fig. 1. — Détermination de la formule des complexes extraits en phase organique.

complexe extrait dans la phase organique et la constante d'extraction, en s'affranchissant des risques de réoxydation de l'ion Eu^{2+}.

Considérons la réaction d'extraction d'un cation M^{n+} par un complexant HL en solution dans le chloroforme (HL est insoluble dans l'eau) :

$$\underset{\text{eau}}{M^{n+}} + \underset{CHCl_3}{p\,HL} \rightleftharpoons \underset{CHCl_3}{ML_n, (p-n)\,HL} + \underset{\text{eau}}{n\,H^+}$$

cet équilibre est caractérisé par la constante d'extraction K_M :

$$K_M = \frac{|ML_n, (p-n)\,HL|.|H^+|^n}{|M^{n+}|.|HL|^p} = P_M \frac{|H^+|^n}{|HL|^p},$$

en appelant P_M le coefficient de partage de M :

$$P_M = \frac{|ML_n, (p-n)\,HL|_{CHCl_3}}{|M^{n+}|_{eau}}.$$

On peut donc exprimer le pH de la phase aqueuse en fonction de la constante d'extraction K_M, de la concentration de HL en phase organique et du coefficient de partage P_M :

$$pH = \frac{1}{n} pK_M - \frac{p}{n} \log |HL| + \frac{1}{n} \log P_M.$$

La courbe potentiométrique pH = f (quantité de base ajoutée) est bilogarithmique. Les valeurs de p et de K_M sont déterminées par le tracé

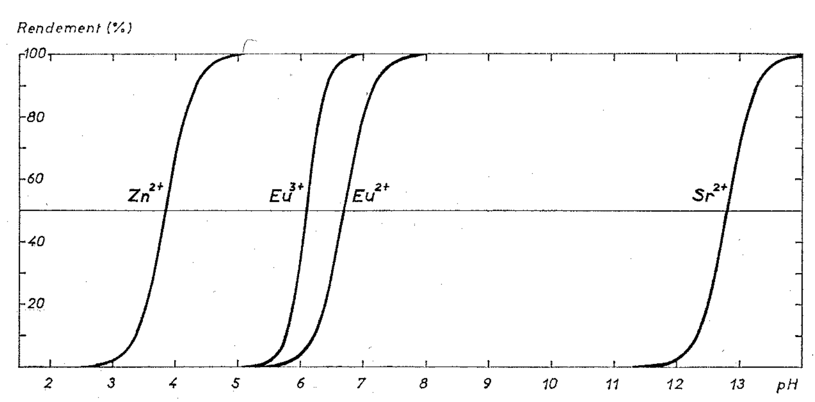


Fig. 2. — Extraction de divers CMAB-oxinates en fonction du pH (volumes égaux des deux phases).

des droites $\log P_M - n\,pH = f(\log |HL|)$ pour différentes concentrations de HL en phase organique (*fig.* 1).

Le tableau rassemble les caractéristiques de l'extraction des différents ions étudiés pour une force ionique 0,1 (la constante K_M est exprimée par $pK_M = -\log K_M$).

Remarque. — *L'extraction de l'ion* Sr^{2+} *a été étudiée par simples équilibres en raison des valeurs de pH élevées auxquelles a lieu la réaction.*

Il est d'autre part intéressant de représenter ces résultats en exprimant le rendement de l'extraction en fonction du pH. Rappelons que le rendement d'extraction est défini par

$$R = 100 \times \frac{|ML_n, (p-n)\,HL|\,V'}{|ML_n, (p-n)\,HL|\,V' + |M^{n+}|\,V} = 100 \times \frac{1}{1 + \dfrac{V}{V'}\,\dfrac{|H^+|^n}{|HL|^p\,K_M}},$$

en désignant par V et V′ respectivement les volumes de phase aqueuse et de phase organique.

Les courbes obtenues dans le cas de volumes égaux de phases aqueuse et organique (V = V′) sont représentées sur la figure 2.

TABLEAU

Cation	Formule du complexe	Couleur	pK_M	pH de demi-extraction pour $\mid HL \mid = 10^{-1}$ M
Eu^{2+}..........	EuL_2, 2 HL	Jaune orangé	$9,4 \pm 0,1$	6,7
Eu^{3+}..........	EuL_3	» »	$15,3 \pm 0,1$	6,1
Zn^{2+}..........	ZnL_2	Jaune	$5,7 \pm 0,1$	3,85
Sr^{2+}..........	SrL_2, HL	Vert	$22,6 \pm 0,1$	12,8

CONCLUSIONS. — Bien que la CMAB-oxine soit donnée comme extrayant généralement mieux les cations portant deux charges, l'ion Eu^{3+} est extrait légèrement avant l'ion Eu^{2+}. Cependant, l'écart observé entre les pH de demi-extraction des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} montre le caractère sélectif de ce complexant qui extrait un certain nombre de cations chargés 2^+ avant l'ion Eu^{3+}, Zn^{2+} par exemple et d'autres cations encore si l'on considère les valeurs données par F. Umland [1].

En superposant à la réaction d'extraction une réaction de formation de complexes dans la phase aqueuse, avec l'EDTA par exemple qui donne un complexe plus stable avec Eu^{3+} (pKc = 16,7) qu'avec Eu^{2+} (pKc = 7,7), on doit alors théoriquement extraire Eu (II) avant Eu (III). En utilisant les constantes de stabilité conditionnelles des complexes Eu (II)-EDTA et Eu (III)-EDTA, on peut montrer qu'à pH 10,4, Eu (III) ne serait pas extrait tandis que le rendement de l'extraction de Eu (II) serait de 90 %. (Concentration de l'EDTA : 0,1 M, volumes égaux des deux phases.)

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) F. UMLAND et K. U. MECKENSTOCK, *Z. Anal. Chem.*, 177, 1960, p. 244.
(2) A. LÉVÊQUE et R. ROSSET (à paraître).

Laboratoire de Recherches
de Chimie analytique générale,
associé au C. N. R. S.,
École Supérieure
de Physique et de Chimie
de Paris,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE. — *Identification par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie d'aminoacides aliphatiques saturés.* Note (*) de Mlle **Mireille Harmelin**, MM. **Clément Duval** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Léon Velluz.

Mise en évidence entre 112 et 200°C d'une transition dans l'état solide caractéristique des *dl*-α-aminoacides aliphatiques saturés à chaîne normale, $CH_3—(CH_2)_n—CH(NH_2)$-COOH (de C_6 à C_{18}).

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé l'intérêt de l'analyse thermique différentielle (ATD) et de la thermogravimétrie (TG) comme méthodes d'identification de certains dérivés caractéristiques en Chimie organique. Le présent travail a recours aux mêmes techniques pour étudier les trois séries d'aminoacides aliphatiques saturés : 1° *dl*-α-aminoacides à chaîne normale, de C_3 à C_{18}; 2° *dl*-α-aminoacides à chaîne ramifiée; 3° ω-aminoacides à chaîne normale, de C_2 à C_8.

Les échantillons ont été préparés par nous-mêmes sauf deux d'origine commerciale, pour comparaison.

Le dispositif utilisé ([2]) consiste en une thermobalance de type *Mac Bain* couplée avec une sonde d'ATD « *Bureau de Liaison* » dont les thermocouples sont disposés sous le creuset contenant l'échantillon thermogravimétrique. Les surfaces des pics d'ATD sont utilisées pour évaluer l'enthalpie des transitions, avec une précision de 2 à 3 %. L'indium et le nitrate de potassium ont servi d'étalons calorimétriques ([3]).

1. *dl*-α-AMINOACIDES ALIPHATIQUES SATURÉS A CHAÎNE NORMALE. — Les résultats dépendent de la longueur de la chaîne carbonée.

a. Acides de C_3 à C_5. — Les courbes de TG et d'ATD (tableau et *fig. a*) de l'acide *dl*-α-aminobutyrique montrent successivement la décomposition (région II), la fusion (région III) puis plusieurs pics non reproductibles (région IV). Le point de fusion, variable d'un essai à l'autre, ne peut pas être utilisé pour l'identification de cet acide. La *dl*-α-alanine et la norvaline donnent un seul effet endothermique dû à la décomposition.

b. Acides de C_6 *à* C_{18}. — Ils présentent un phénomène endothermique supplémentaire (région I, *fig. b* et *c*), réversible au refroidissement lorsque la décomposition (région II, *fig. b* et *c*) n'est pas atteinte. L'examen sous microscope à platine chauffante, *Mettler* FP 2, montre que l'échantillon conserve l'état solide après le pic I. Celui-ci apparaît à des températures

d'autant plus élevées que la chaîne carbonée est plus longue (tableau); à partir de C_{14} il se superpose à la décomposition. L'examen de la courbe d'ATD de l'acide en C_8 à l'aide d'un analyseur de courbes « *Dupont* » 310 met en évidence la superposition de deux pics gaussiens élémentaires dans la région I, avec une contribution du premier de 42 % environ. La forme

TABLEAU

Températures des phénomènes observés sur les courbes d'ATD des acides dl-α-aminoaliphatiques saturés à chaîne normale

			Région I			Région II		Région III	
	a	*b*	T_i	T_m	ΔH (cal/g)	T_i	T_m	T_i	T_m
C_3	3,4	4,0	–	–	–	178	287	–	–
C_4	2,9	3,5	–	–	–	200	269	269	270
»	2,9	5,0	–	–	–	150	255	–	–
» (*fig. a*)	3,0	4,0	–	–	–	156	276	277	280
»	4,5	10,0	–	–	–	160	288	288	293
C_5	3,0	5,0	–	–	–	200	275	–	–
C_6	2,2	3,0	112	120	8,6	210	259	–	–
» (c.)	2,8	4,0	113	118	8,2	193	280	–	–
» (c.) (*fig. b*)	3,0	4,5	112	117	8,3	180	270	–	–
C_7	2,9	5,0	117	122	4,6	203	270	–	–
C_8	3,1	5,0	150	162	7,9	205	260	264	265
» (c.)	3,2	5,0	148	163	7,6	183	223	231	236
C_9	3,0	3,0	160	166	5,1	200	258	–	–
C_{10}	2,8	7,0	181	190	4,8	225	237	248	249
C_{11}	3,2	7,0	186	194	4,4	211	253	252	253
C_{12}	3,0	7,0	190	198	4,3	228	245	244	245
C_{13}	2,8	7,0	190	198	4,3	205	226	234	237
C_{14}	3,0	7,0	194	200	–	200	226	228	231
C_{15} (*fig. c*)	2,8	7,0	194	198	–	190	216	217	223
C_{18}	2,2	6,0	187	195	–	190	250	248	249

a : prise d'essai en milligrammes; *b* : vitesse d'échauffement (°C/mn); *région I* : phénomène endothermique à poids constant; *région II* : décomposition; *région III* : fusion; T_i (°C) : température au début du pic; T_m (°C) : température au maximum du pic; les échantillons sont chauffés dans l'air, dans un creuset de platine; (c.) : échantillon d'origine commerciale.

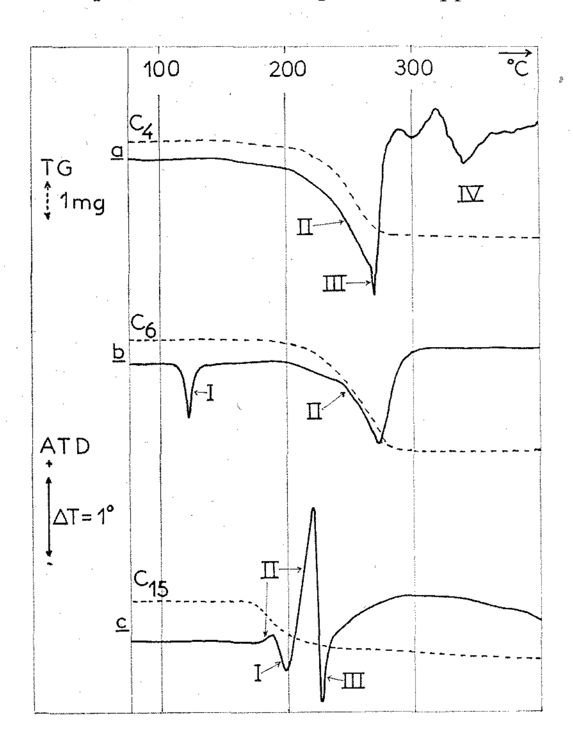
dissymétrique des pics I, observée sur les enregistrements des acides en C_7, C_9, C_{11}, C_{12} et C_{13}, sous-entend la possibilité d'un dédoublement analogue.

Les températures de début de décomposition complètent les données du pic I pour la caractérisation de ces aminoacides (cas des acides en C_{12} et en C_{13}). Certains d'entre eux fondent pendant la décomposition à des températures non reproductibles. On ne peut, dans ce cas, parler de point

ou de température de fusion ([4]). Le phénomène observé est dû à la fusion des eutectiques : acide non décomposé-produits de décomposition.

Les isomères *l* et *d* ont un comportement différent des formes *dl* : le phénomène endothermique I n'apparaît pas ([5]).

2. *dl*-α-AMINOACIDES ALIPHATIQUES SATURÉS A CHAÎNE RAMIFIÉE. — Un seul pic endothermique, dû à la décomposition, apparaît sur les courbes



d'ATD. Les températures, au début et au sommet du pic, sont respectivement de : 205-262°C pour l'isovaline, 176-280°C pour l'isoleucine et 200-275°C pour l'acide *dl*-α-amino-isocaproïque (3 mg d'échantillon chauffé dans l'air à raison de 5°/mn).

3. ω-AMINOACIDES ALIPHATIQUES SATURÉS A CHAÎNE NORMALE. — On observe *un* pic endothermique de décomposition pour la glycine ($T_i = 166°$, $T_m = 254°$) et pour la β-alanine (145-200°) et *deux* pics endothermiques (décomposition puis fusion) pour l'acide γ-aminobutyrique (157-210° avec F 206°), l'acide δ-aminovalérianique (100-200° avec F 160°), l'acide ε-aminocaproïque (175-220° avec F 210°) et l'acide ω-aminooctanoïque (180-195° avec F 195°).

En conclusion, les *dl*-α-aminoacides aliphatiques saturés à chaîne normale de C_6 à C_{18} présentent une transition endothermique qui sert à les différencier et à les distinguer des deux autres séries étudiées, sous la réserve de respecter les mêmes conditions expérimentales.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) M. Harmelin, C. Duval et N. Dat Xuong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1422.

(2) R. Franck et M. Harmelin, *3rd Analytical Conference*, Budapest, 2, 1970, p. 219.

(3) M. Harmelin, *Journées de Calorimétrie et d'ATD*, Société française des Thermiciens, Mulhouse, 1971, p. 181.

(4) J. Bartos, *Mises au point de Chimie analytique*, Masson et Cie, Paris, 19e série, 1970, p. 11.

(5) M. Harmelin, C. Duval et N. Dat Xuong, *3rd ICTA Conference*, Davos, 1971 (sous presse)

Laboratoire de
Recherches microanalytiques
du C. N. R. S.,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e
et
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des apatites phosphocalciques contenant de l'oxygène à différents degrés d'oxydation.* Note (*) de MM. **Christian Rey, Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que certaines apatites phosphocalciques obtenues par hydrolyse du phosphate tricalcique β dans des solutions aqueuses d'eau oxygénée portées à l'ébullition, contiennent dans les tunnels du réseau apatitique de l'oxygène aux différents degrés d'oxydation : — II, — I et O.

Nous avons signalé dans une récente publication l'existence d'une nouvelle apatite, la peroxyapatite phosphocalcique, dont les sites centrés sur les axes sénaires hélicoïdaux du réseau sont occupés par des ions peroxyde O_2^{2-}. Cette apatite est obtenue en traitant vers 900°C dans une atmosphère d'oxygène sec, soit l'hydroxyapatite, soit l'apatite carbonatée de type A (1).

Par ailleurs, Simpson a décrit une apatite phosphocalcique qui se forme en traitant du phosphate tricalcique β par de l'eau oxygénée à 110 volumes portée à l'ébullition (2). Selon cet auteur, l'apatite ainsi préparée libère de l'oxygène lors de sa dissolution en milieu acide ou lorsqu'elle est chauffée à une température supérieure à 580°C. La quantité d'oxygène ainsi libéré représente 2,1 % du poids de l'apatite.

Nous avons repris l'étude de la préparation, de la constitution et des propriétés de cette dernière apatite, et nous rapportons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus.

En ce qui concerne les conditions de préparation, nous avons observé qu'il est possible d'obtenir une phase apatitique à partir de solutions d'eau oxygénée de titre bien inférieur à 110 volumes.

Toutes les apatites ainsi préparées sont non stœchiométriques et présentent un rapport Ca/P voisin de 1,59.

Les paramètres cristallographiques des apatites obtenues dans des solutions d'eau oxygénée de titre compris entre 0,5 et 110 volumes sont reportés dans le tableau I : on voit que ces paramètres sont notablement différents de ceux de l'hydroxyapatite, de l'oxyapatite faiblement hydroxylée (3) ou de ceux de la peroxyapatite (1). On remarque en outre une importante variation du paramètre cristallographique *a* en fonction du titre de la solution d'eau oxygénée : lorsque le titre est compris entre 0,5 et 10 volumes, ce paramètre augmente rapidement alors qu'il reste pratiquement constant entre 20 et 70 volumes.

On observe d'autre part (tableau II, colonne 3), que la variation des paramètres cristallographiques de ces apatites, s'accompagne, en particulier, d'une variation de leur teneur en oxygène dégagé par attaque

acide. Enfin, on constate la présence de groupements peroxyde dans la solution qui résulte de cette attaque acide.

Les résultats des dosages de l'oxygène dégagé et des peroxydes sont reportés dans le tableau II : la variation de composition est surtout appréciable si le titre de l'eau oxygénée est inférieur à 20 volumes. Il n'apparaît cependant pas de relation simple entre les teneurs respectives de l'apatite en oxygène moléculaire, et en ions peroxyde. Cette observation permet d'établir que les ions O_2^{2-} et les molécules d'oxygène ne résultent pas de la décomposition d'ions superoxyde. En effet, la décomposition de ces ions exprimée par l'équation

(I) $$2\,O_2^- \rightarrow O_2^{2-} + O_2$$

devrait conduire à un rapport constant entre les quantités d'ions peroxyde et d'oxygène moléculaire.

Lorsqu'on chauffe une apatite préparée dans de l'eau oxygénée on assiste dès 200°C à une importante diminution de sa teneur en ions peroxyde, et à une augmentation parallèle de sa teneur en oxygène moléculaire (tableau III). Ces variations correspondent de façon satisfaisante à la réaction de dismutation des ions peroxyde représentée par l'équation

(II) $$2\,O_2^{2-} \rightarrow 2\,O^{2-} + O_2$$

Tout l'oxygène moléculaire formé au cours de cette dismutation est retenu dans le réseau, et ceci jusqu'à une température de 600°C.

TABLEAU I

Titre de la solution d'eau oxygénée (volumes)	Paramètres cristallographiques	
	$a \pm 0{,}003$ (Å)	$c \pm 0{,}002$ (Å)
0,5	9,452	6,870
1	9,464	6,870
5	9,486	6,872
10	9,490	6,872
20	9,493	6,873
30	9,494	6,873
40	9,496	6,874
50	9,497	6,873
60	9,498	6,875
70	9,498	6,874
110	9,514	6,875
110 (résultat de Simpson)	9,500	6,875
Oxyapatite faiblement hydroxylée [3]	9,402 ± 0,003	6,888 ± 0,003
Peroxyapatite [1]	9,369 ± 0,003	6,851 ± 0,002
Hydroxyapatite sensiblement stœchiométrique [1]	9,421 ± 0,002	6,883 ± 0,002

TABLEAU II

Titre de la solution d'eau oxygénée (volumes)	O_2^{2-} (% en poids)	O_2 (% en poids)
0,5	0,55	0,11
1	0,63	0,49
5	0,93	0,94
10	0,97	1,12
30	1,10	1,56
70	1,09	1,62
110	1,05	1,68

TABLEAU III

Température (°C)	O_2^{2-} (% en poids) (apatite obtenue dans de l'eau oxygénée à 30 volumes)	O_2 (% en poids) apatite obtenue dans de l'eau oxygénée à 30 volumes)
25	1,10	1,56
200	0,84	1,58
400	0,15	1,92
600	0,14	1,90

Ces observations permettent de penser que la teneur en oxygène rapportée par Simpson correspond à la fois à l'oxygène moléculaire initialement contenu dans le réseau et à l'oxygène moléculaire provenant de la décomposition des ions peroxyde.

Lorsque l'apatite est chauffée à une température supérieure à 600°C, l'oxygène moléculaire se dégage. Si la calcination est poursuivie jusqu'à 900°C sous vide, on obtient un mélange constitué de phosphate tricalcique β et d'oxyapatite hydroxylée. Cette dernière apatite a été mise en évidence par spectrométrie d'absorption infrarouge : son spectre présente en effet les bandes caractéristiques des oxyhydroxyapatites ([3]). La formation de cette dernière apatite et, en particulier, l'apparition d'ions O^{2-}, confirment le mécanisme de dismutation des ions peroxyde que nous avons proposé [équation (II)]. La présence d'ions OH^- dans cette apatite peut avoir plusieurs origines : l'apatite initiale contient des ions OH^- d'une part, et d'autre part les ions O^{2-} formés par décomposition des peroxydes peuvent être réhydratés au cours de leur formation par l'eau retenue par l'apatite. Si le chauffage est effectué dans l'air, la réhydroxylation est d'ailleurs complète et on obtient un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique β.

La décomposition de l'apatite oxygénée en un mélange d'apatite et de phosphate tricalcique au cours de son chauffage à 900°C, est justifiée

par sa composition chimique : le rapport Ca/P = 1,59 qui lui correspond, est en effet intermédiaire entre celui de l'hydroxyapatite (Ca/P = 1,67) et celui du phosphate tricalcique (Ca/P = 1,50).

Enfin, la présence d'oxygène moléculaire dans le réseau apatitique provoque l'apparition d'un paramagnétisme alors que les apatites sont normalement diamagnétiques. La mesure de la susceptibilité magnétique de l'apatite oxygénée, permet d'établir que le paramagnétisme est très certainement dû aux molécules d'oxygène : en effet, l'écart entre la susceptibilité magnétique spécifique calculée suivant cette hypothèse pour une apatite contenant 1,90 % d'oxygène ($1{,}7.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.), et la susceptibilité magnétique observée ($1{,}3.10^{-6}$ u. é. m. C. G S.) est de l'ordre de grandeur des erreurs qu'on peut commettre tant dans les déterminations expérimentales que dans le calcul théorique.

En plus des observations précédentes, on peut noter que les apatites oxygénées sont colorées, et qu'elles présentent dès la température ordinaire et sans irradiation préalable, un spectre de résonance paramagnétique électronique. Le spectre observé ne peut être attribué à aucune des espèces mises en évidence par voie chimique. L'étude par RPE de ces apatites fera l'objet d'une prochaine publication.

De même, la localisation de l'oxygène moléculaire et des ions peroxyde dans le réseau apatique, ainsi que l'étude du mécanisme de formation des apatites oxygénées seront précisées prochainement.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) J. C. Trombe, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 462.

(2) D. R. Simpson, *Amer. Miner.*, 54, 1969, p. 560.

(3) J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 462.

Institut National Polytechnique de Toulouse,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse*-04,
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique de* $M^I_2Mg(XO_4)_2, 2\,H_2O$ *avec* M^I = Na, K *et* X = Mo, W. *Comparaison avec les séléniates et les chromates correspondants.* Note (*) de M[lle] **Mireille Audibert**, MM. **Louis Cot** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence de deux séries de sels tricliniques isomorphes : d'une part $Na_2Mg(XO_4)_2, 2\,H_2O$ avec X = Se, Mo et W, d'autre part $K_2Mg(XO_4)_2, 2\,H_2O$ avec X = Cr, Mo et W. Leurs constantes de maille sont données ainsi que les diffractogrammes de ces molybdates et tungstates doubles.

Contrairement aux molybdates et tungstates doubles de métaux trivalents et alcalins, assez bien connus à cause de leur utilisation comme matériaux « lasers », les molybdates et tungstates doubles d'alcalins et de métaux divalent de la série magnésienne sont pratiquement ignorés. En 1868, Ullik a préparé $K_2Mg(MoO_4)_2, 2\,H_2O$, $(NH_4)_2Mg(MoO_4)_2, 2\,H_2O$ et $K_2Mg(WO_4)_2, 2\,H_2O$ [(1), (2)]. Beaucoup plus tard, Ricci et Linke, dans le système ternaire $MgMoO_4$-Na_2MoO_4-H_2O, ont isolé le sel $Na_2Mg(MoO_4)_2, 2\,H_2O$ qui, à 25°C, présente une solubilité non congruente (3).

En vue de l'établissement d'une systématique structurale des sels à anion tétraédrique divalent de type $M^I_2M^{II}(AB_4)_2, x\,H_2O$, nous présentons, dans cette Note, nos premiers résultats concernant $Na_2Mg(MoO_4)_2, 2\,H_2O$, $Na_2Mg(WO_4)_2, 2\,H_2O$, $K_2Mg(MoO_4)_2, 2\,H_2O$ et $K_2Mg(WO_4)_2, 2\,H_2O$. Par diffraction des rayons X, nous avons pu définir les relations structurales qui existent entre ces sels et les chromates et séléniates doubles déjà étudiés au laboratoire et déterminer les valeurs de leurs constantes de maille.

Nous obtenons les molybdates et tungstates doubles, par dissolution à 25°C, de $MgMoO_4, 5\,H_2O$ ou $MgWO_4, 5\,H_2O$ avec le molybdate ou le tungstate alcalin correspondant. La préparation du molybdate et du tungstate de magnésium peut être schématisée par les équations suivantes où X représente Mo ou W :

$$BaCl_2, 2\,H_2O\,(aq.) + Na_2XO_4\,(aq.) \rightarrow \downarrow BaXO_4 + 2\,NaCl\,(aq.),$$
$$BaXO_4 + MgSO_4, 7\,H_2O\,(aq.) \rightarrow \downarrow BaSO_4 + MgXO_4, 5\,H_2O\,(aq.).$$

La précipitation de $BaXO_4$ est effectuée par addition lente, vers 60°C, d'une solution de $BaCl_2, 2\,H_2O$ dans une solution de molybdate ou de tungstate de sodium. Le précipité séparé est lavé, puis ajouté à une solution de sulfate de magnésium dans laquelle il est agité à 60°C, pendant 48 h. La suspension est filtrée et le filtrat concentré, par chauffage vers 70-80°C, jusqu'à saturation. La fin de l'évaporation est faite à température ambiante, sous pression réduite, en présence de pastilles de soude comme desséchant.

TABLEAU I

Constantes cristallographiques de $Na_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O, X = Se, Mo, W *et de* $K_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O *pour* X = Cr, Mo, W

	$Na_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O			$K_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O		
X	Se	Mo	W	Cr	Mo	W
$a \pm 0,005$ Å	5,917	6,007	6,024	6,459	6,477	6,488
$b \pm 0,005$ Å	7,222	7,382	7,423	7,479	7,690	7,731
$c \pm 0,005$ Å	5,557	5,796	5,840	5,666	5,870	5,898
$\alpha \pm 0°,05$	99,23	100,83	100,78	95,03	96,66	96,81
$\beta \pm 0°,05$	106,28	104,76	104,84	109,29	108,54	108,31
$\gamma \pm 0°,05$	108,35	108,52	108,90	110,41	110,67	110,88
$V \pm 0,6$ Å^3	208,1	225,3	228,2	235,7	250,6	253,4
$\rho_x \pm 0,008$ g/cm^3	3,126	3,140	4,380	2,609	3,037	4,155

$K_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O est le seul composé de cette série qui soit à solubilité congruente; on peut donc le préparer en utilisant un mélange équimoléculaire de $MgMoO_4$, 5 H_2O et de K_2MoO_4. Pour préparer $Na_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O, les données de Ricci et Linke nous conduisent à mettre en jeu 5 moles de Na_2MoO_4, 2 H_2O pour une de $MgMoO_4$, 5 H_2O. Ces mêmes proportions nous ont permis d'obtenir les tungstates doubles $Na_2Mg(WO_4)_2$, 2 H_2O et $K_2Mg(WO_4)_2$, 2 H_2O. Dans tous les cas nous ne filtrons qu'après 48 h au moins d'agitation du sel double au sein de sa solution mère.

TABLEAU II

Diffractogrammes de $M^I_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O; M^I = Na, K; X = Mo, W

	(a)		(b)			(c)		(b)	
h k l	*d*	I	*d*	I	*h k l*	*d*	I	*d*	I
0 1 0...	6,676	15	6,706	20	0 1 0...	6,942	20	6,969	5
1 0 0... / 0 0 1...	5,348	55	5,358 / –	40 / –	1 $\bar{1}$ 0...	5,643	40	5,677	100
					1 0 0...	5,590	1	5,597	20
1 $\bar{1}$ 0...	5,291	100	5,332	100	0 0 1...	5,377	20	5,407	20
0 1 $\bar{1}$...	4,946	10	4,986	20	1 0 $\bar{1}$...	4,946	35	4,951	55
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$...	3,974	10	4,004	25	0 1 $\bar{1}$...	4,913	4	–	–
0 1 1... / 1 1 $\bar{1}$...	3,689	35	3,712 / 3,695	30 / 40	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$...	4,304	25	4,316	30
					0 1 1... / 1 1 $\bar{1}$...	3,805	60	– / –	– / –
1 1 0...	3,5657	45	3,5615	60					
1 $\bar{2}$ 0...	3,5076	85	3,5337	70	1 $\bar{2}$ 0...	3,723	45	3,744	50
0 2 0...	3,3444	80	3,3568	50	1 1 0...	3,6745	15	3,6790	20
0 2 $\bar{1}$...	3,3067	15	–	–	1 $\bar{1}$ 1...	3,5841	2	–	–
1 0 1...	3,2780	35	3,2804	20	0 2 0...	3,4753	100	3,4874	65
1 $\bar{2}$ 1...	3,0587	25	3,0805	30	0 2 $\bar{1}$...	3,3383	30	3,3543	15
2 $\bar{1}$ 0...	2,9042	35	2,9125	40	1 0 1...	3,2911	60	3,3043	50

h k l	(a) d	(a) I	(b) d	(b) I
2 0 $\bar{1}$...	2,8046	40	2,8123	45
1 0 $\bar{2}$...			–	–
2 0 0...	2,6804	35	2,6804	20
0 0 2...			–	–
1 2 $\bar{1}$...	2,6172	5	2,6210	5
1 1 1...	–	–	2,5600	10
0 2 1...	2,5265	2	2,5306	5
2 $\bar{2}$ $\bar{1}$...	2,4753	5	2,4905	5
0 2 $\bar{2}$...				
0 3 $\bar{1}$...	–	–	2,3235	3
1 2 $\bar{2}$...	2,2716	10	2,2766	20
0 1 2...				
2 1 0...	2,2123	5	2,2066	10
2 $\bar{3}$ 0...	2,1755	30	2,1881	30
2 1 $\bar{2}$...	–	–	2,1430	5
1 0 2...	–	–		
1 $\bar{3}$ $\bar{1}$...	2,0768	3	–	–
1 $\bar{2}$ $\bar{2}$...	2,0464	2	–	–
0 3 $\bar{2}$...			2,0490	10
2 $\bar{3}$ 1...	–	–	2,0316	10
1 2 1...	1,9713	10	–	–
2 $\bar{2}$ $\bar{2}$...				
2 2 $\bar{1}$...	1,9262	5	–	–
3 $\bar{2}$ 0...	1,9121	20	1,9185	15
0 3 1...	–	–	1,8771	5
1 $\bar{4}$ 1...	1,8266	10	1,8394	3
1 3 0...			1,8253	10
0 2 $\bar{3}$...	–	–		
2 1 1...	–	–	1,8164	10
1 $\bar{4}$ 0...	1,8090	2		
0 0 3...	1,7872	25	–	–
3 0 0...			1,7855	15
2 2 0...	–	–	1,7810	15
0 4 0...	1,6737	5	1,6765	10

h k l	(c) d	(c) I	(d) d	(d) I
1 $\bar{2}$ 1...	3,0867	50	3,1110	50
2 $\bar{1}$ 0...	–	–	3,0805	25
1 $\bar{2}$ $\bar{1}$...	3,0353	25	–	–
1 $\bar{2}$ 0...	–	–	3,0495	10
2 0 $\bar{1}$...	2,9985	45	2,9994	50
1 0 $\bar{2}$...	2,9005	55	2,9116	45
2 0 0...	2,7944	15	2,7978	20
0 1 $\bar{2}$...	2,7575	15	2,7758	10
2 $\bar{2}$ $\bar{1}$...	2,7096	25	2,7184	25
0 0 2...	–	–	2,7040	10
1 2 $\bar{1}$...	2,6851	25	2,6882	10
0 2 1...	2,6270	5	2,6337	5
2 1 $\bar{1}$...	2,4925	3	–	–
0 2 $\bar{2}$...	–	–	2,4706	3
2 $\bar{1}$ $\bar{2}$...	–	–	2,4338	1
0 3 $\bar{1}$...	2,3616	3	2,3718	5
2 $\bar{2}$ 1...	2,3269	<1	–	–
0 3 0...	2,3154	20	2,3298	20
2 $\bar{3}$ 0...				
0 1 2...				
1 2 $\bar{2}$...	2,2984	30	2,3074	20
2 1 0...	–	–	2,2872	5
1 $\bar{1}$ 2...	–	–		
1 $\bar{3}$ $\bar{1}$...	2,2128	10	2,2196	10
1 $\bar{2}$ 2...	2,2004	2	–	–
2 0 1...	2,1611	25	2,1680	15
1 $\bar{2}$ $\bar{2}$...				
3 $\bar{2}$ $\bar{1}$...	2,0942	3	2,0988	5
3 $\bar{2}$ 0...	2,0288	15	2,0353	25
1 2 1...	2,0200	30	2,0221	15
3 0 $\bar{1}$...	–	–		
2 2 $\bar{1}$...	1,9934	15	1,9930	10
1 $\bar{3}$ 2...	1,9564	5	1,9700	10

(a) $Na_2Mg(MoO_4)_2, 2H_2O$; (b) $Na_2Mg(WO_4)_2, 2H_2O$; (c) $K_2Mg(MoO_4)_2, 2H_2O$; (d) $K_2Mg(WO_4)_2, 2H_2O$.

La comparaison des diagrammes Debye-Scherrer de $Na_2Mg(MoO_4)_2, 2H_2O$ de $Na_2Mg(WO_4)_2, 2H_2O$ et des séléniates doubles $Na_2M^{II}(SeO_4)_2, 2H_2O$ où M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni ou Zn [4] suggère l'isotypie de ces sels. De fortes analogies sont également relevées entre les diagrammes de poudre de $K_2Mg(MoO_4)_2, 2H_2O$, de $K_2Mg(WO_4)_2, 2H_2O$ et des chromates de type $K_2M^{II}(CrO_4)_2, 2H_2O$ avec M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn et Cd [5]. L'étude des systèmes :

— $Na_2Mg(SeO_4)_2, 2H_2O$-$Na_2Mg(MoO_4)_2, 2H_2O$-H_2O,

— $Na_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O-$Na_2Mg(WO_4)_2$, 2 H_2O-H_2O,
— $K_2Mg(CrO_4)_2$, 2 H_2O-$K_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O-H_2O;
— $K_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O-$K_2Mg(WO_4)_2$, 2 H_2O-H_2O,

révèle effectivement l'existence de séries continues de solutions solides. Par contre, $Na_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O et $K_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O ne syncristallisent pas. Il existe donc deux familles structuralement distinctes, d'une part $Na_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O avec X = Se, Mo, W, d'autre part $K_2Mg(XO_4)_2$, 2 H_2O avec X = Cr, Mo, W.

Ces relations structurales établies, il était facile d'indexer les diagrammes de poudre de $Na_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O et $Na_2Mg(WO_4)_2$, 2 H_2O d'une part et de $K_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O et $K_2Mg(WO_4)_2$, 2 H_2O d'autre part, par référence respectivement à $Na_2Mg(SeO_4)_2$, 2 H_2O et $K_2Mg(CrO_4)_2$, 2 H_2O.

Le tableau I donne les paramètres cristallographiques, le volume de maille et la masse volumique calculée ρ_x du séléniate, du molybdate et du tungstate de sodium et magnésium; ainsi que du chromate, du molybdate et du tungstate de potassium et magnésium. Le tableau II présente les diffractogrammes des molybdates et tungstates doubles.

La détermination structurale complète d'un composé de chacune de ces deux séries tricliniques inédites est actuellement en cours. Nous étudions, d'autre part, l'influence de la substitution du métal alcalin sur la composition et la structure de ces sels.

(*) Séance du 11 octobre 1971.
(1) ULLIK, *Ann.*, 144, 1867, p. 343.
(2) ULLIK, *J. prakt. Chem.*, 103, 1868, p. 153.
(3) RICCI et LINKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3607-3612.
(4) PEYTAVIN, CHAMCHIRI, COT et AVINENS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 937.
(5) GUILLEM, COT, AVINENS et NORBERT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1870.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire de Chimie minérale C,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'ammoniacate* Na_2CS_4, NH_3.

Note (*) de M. **Jacky Roger**, présentée par M. Georges Champetier.

Obtention, caractérisation, condition de stabilité de la combinaison Na_2CS_4, NH_3, pour laquelle la spectroscopie infrarouge montre qu'il s'agit d'un solvate.

Tensiométrie, analyse chimique, diagrammes Debye-Scherrer, mettent en évidence, dans le système $Na_2CS_{4\,solide}$-$NH_{3\,gaz}$, l'existence d'une combinaison de formule Na_2CS_4, NH_3.

Ainsi, à 25°C et en opérant par élévation de la tension d'ammoniac à partir du perthiocarbonate, ce dernier se maintient pur jusque vers 200 mm de mercure; le solide de composition Na_2CS_4, 1 NH_3 est formé au-dessus de 300 mm et son domaine s'étend jusqu'à 600 mm de mercure au moins. Le passage du perthiocarbonate à la combinaison ne s'opère pas sous une tension fixe et la réaction est lente.

Une fois formée, la combinaison se maintient sous des tensions d'ammoniac très inférieures à celles qui permettent sa formation : l'ammoniac n'est libéré que sous des tensions inférieures à 15 mm de mercure, avec une lenteur marquée pour les dernières fractions.

Le système

$$Na_2CS_{4\,solide} + NH_{3\,gaz} \rightleftharpoons Na_2CS_4, 1\,NH_{3\,solide}$$

est bien réversible, mais par suite de la lenteur des réactions et de l'hystérèse importante de l'isotherme, les tensions de gaz mesurées ne correspondent vraisemblablement pas à des états d'équilibre définis.

Les diagrammes Debye-Scherrer distinguent le sel pur de la combinaison. Voici les distances réticulaires en angströms (avec intensités relatives) des raies principales qui permettent l'identification :

5,304 (35); 5,063 (40); 3,952 (100); 2,910 (30); 2,882 (40); 2,820 (40); 2,065 (25)

mais la cristallinité du produit laisse souvent à désirer.

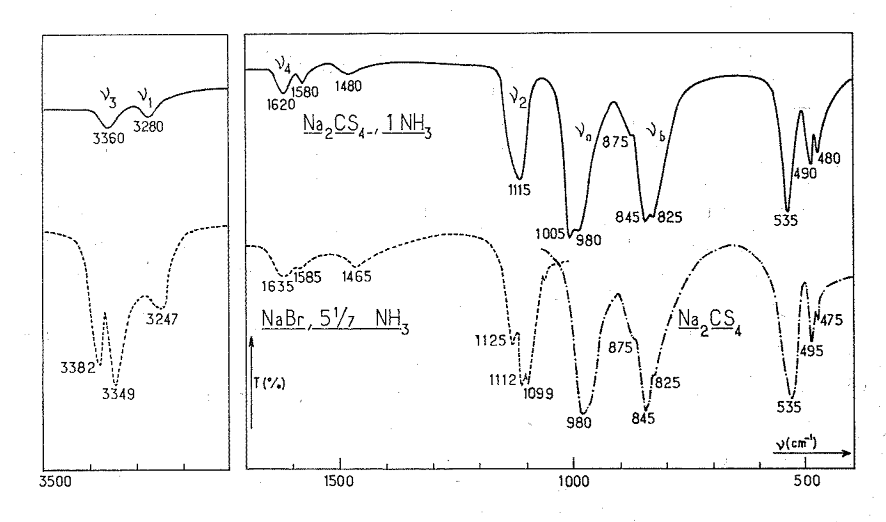
De plus, il arrive que pour un solide de composition Na_2CS_4, NH_3 on puisse reconnaître dans le diagramme de poudre, à côté des raies principales de la combinaison qui dominent, celles du perthiocarbonate Na_2CS_4.

Par ailleurs, le spectre de poudre d'un échantillon de sel Na_2CS_4 obtenu par décomposition totale de Na_2CS_4, NH_3 se distingue de celui d'un perthiocarbonate fraîchement préparé et qui n'a pas été traité à l'ammoniac :

— toutes les raies importantes du perthiocarbonate s'y trouvent mais avec des intensités relatives modifiées;

— les raies importantes de la combinaison sont maintenues, généralement avec une intensité d'ensemble faible.

Ces observations conduisent à mettre en parallèle la lenteur de la réaction de formation de Na_2CS_4, NH_3 et de sa dissociation d'une part, et les singularités relevées dans le spectre Debye-Scherrer où des résidus de structure du produit de départ sont observés alors que pondéralement, les réactions apparaissent comme étant totales.



La nature de la combinaison Na_2CS_4, NH_3 qui est apparemment aussi déliquescente à l'air que le sel Na_2CS_4 avec formation, suivant la température et la pression de vapeur d'eau, de l'une des phases hydratées connues ([1]), est précisée par spectrographie infrarouge.

Les bandes d'absorption observées avec un solide tel que Na_2CS_4, NH_3 peuvent être classées en deux groupes : celles dues essentiellement à l'anion CS_4^{2-}, celles dues essentiellement à la molécule NH_3.

1° Le spectre du groupement perthiocarbonate est connu ([2]). Il est caractérisé par :

— deux bandes (vibrations de valence C—S) : $\nu_a = 980\ cm^{-1}$ et $\nu_b = 845\ cm^{-1}$ (encadrée de deux épaulements à 825 et 875 cm^{-1});

— trois autres bandes non attribuées, vers 500 cm^{-1} : 535 490 et 480 cm^{-1}.

Toutes les cinq apparaissent dans le spectre d'absorption du composé Na_2CS_4, NH_3;

— les vibrations ν_a et ν_b sont peu déplacées ou inchangées : $\nu_a = 990\ cm^{-1}$ (augmentation de 10 cm^{-1}), $\nu_b = 845\ cm^{-1}$ (inchangée);

— les autres bandes situées dans la région de 500 cm^{-1}, sont toutes présentes et peu ou pas déplacées;

— il apparaît, en outre, une bande d'intensité importante à 1005 cm^{-1} qui ne peut être immédiatement attribuée.

2° On sait que, du fait d'interactions moléculaires dans l'ammoniac pur, des différences apparaissent dans le spectre infrarouge du liquide ou du solide par rapport à celui de la vapeur, en particulier en ce qui concerne les quatre vibrations caractéristiques de la molécule supposée libre ([3]) :

$$\nu_1 = 3\,337\ cm^{-1}, \quad \nu_2 = 968\ cm^{-1}, \quad \nu_3 = 3\,443\ cm^{-1}, \quad \nu_4 = 1\,626\ cm^{-1}.$$

Le spectre observé se discute en fonction de ces données en envisageant la possibilité d'interactions entre ammoniac et cations, anions et, éventuellement, d'autres molécules d'ammoniac.

En principe, la formation de liaisons hydrogène par les protons de l'ammoniac provoque une diminution de la fréquence des vibrations de valence ν_1 et ν_3 et n'affecte pratiquement pas les vibrations ν_2 et ν_4. Les solutions dans l'ammoniac liquide des chlorures et des bromures de tétrabutylammonium ([4]), où le cation, très volumineux, n'exerce pratiquement pas d'influence, constituent à ce titre une bonne référence : abaissement des fréquences de ν_1 et de ν_3 respectivement de 56 et 52 cm^{-1} pour Cl^-, 53 et 49 cm^{-1} pour Br^-.

D'autre part, les interactions du doublet de l'azote (liaisons hydrogène, interactions ions-dipôles, liaisons de coordination) se traduisent, d'une manière générale, par une faible diminution des fréquences de ν_1 et de ν_3 et une augmentation sensible de ν_2. La vibration ν_4 n'est pratiquement pas affectée. L'augmentation de ν_2 est d'autant plus grande que ces interactions sont plus fortes.

Il faut tenir compte de plus, lorsque des liaisons hydrogène interviennent à côté d'interactions sur le doublet de l'azote, d'un effet coopératif qui se manifeste par un abaissement plus prononcé des fréquences de ν_1 et de ν_3 comme le montrent les solutions de bromures et d'iodures alcalins dans l'ammoniac liquide ($\Delta\nu_1 = 87\ cm^{-1}$ et $\Delta\nu_3 = 83\ cm^{-1}$ pour NaBr).

Nous observons pour la fréquence ν_2 une augmentation de 147 cm^{-1}, valeur proche de celles trouvées dans le cas des halogénures alcalins dissous dans l'ammoniac liquide ou dans le solide NaBr, $5^{1/7}$ NH_3 (131 cm^{-1}), mais très inférieure à celles connues dans le cas de liaisons de coordination.

La diminution de la fréquence des vibrations ν_1 et ν_3 (57 et 83 cm^{-1}) est plus importante que pour l'ammoniac liquide (34 et 61 cm^{-1}). Elle semble devoir relever de l'effet coopératif signalé plus haut.

La vibration ν_4, observée vers 1620 cm^{-1}, ne semble pas affectée. Toutefois, on observe des sous-maximums à 1580 et à 1480 cm^{-1}, de faible ou très faible intensité. Ces derniers rappellent les bandes satellites observées à 1465, 1585 et 1807 cm^{-1} dans le cas de l'ammoniacate NaBr, $5^{1/7}$ NH_3 et pouraient être dures à des combinaisons de la fréquence de ν_2 avec des fréquences de réseau ([4]).

En conclusion, l'ensemble des données infrarouges permet d'admettre que Na_2CS_4, 1 NH_3 est un solvate dans lequel le rôle structural de l'ammoniac est comparable à celui reconnu dans un ammoniacate bien caractérisé et de structure cristalline connue ([5]).

(*) Séance du 11 octobre 1971.

([1]) P. Silber et S. Pelloux, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1006; S. Pelloux, *Thèse* (*Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 133).

([2]) S. Pelloux et J. Roger, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 943.

([3]) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.

([4]) J. Corset, P. V. Huong, et J. Lascombe, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 1385.

([5]) I. Olovsson, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 879.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie II,
Tour 54,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le trifluorure de niobium* NbF_3. Note (*) de MM. **Michel Pouchard, Mostapha Rachid Torki, Gérard Demazeau** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs ont isolé un trifluorure de niobium stœchiométrique NbF_3 de type ReO_3 et de paramètre $a = 3,929$ Å par action du niobium sur NbF_5 en tube scellé d'or sous pression de 3,5 kbar. NbF_3 est semi-conducteur et faiblement paramagnétique.

Signalée pour la première fois par O. Ruff, J. Zedner et E. Schiller [1], mais contestée par H. J. Emeleus et V. Gutmann [2], l'existence d'un trifluorure de niobium est confirmée par P. Ehrlich, F. Plöger et G. Pietzka [3] qui annoncent l'obtention d'un composé stœchiométrique NbF_3 cubique isotype de l'oxyde ReO_3 par action d'un mélange $HF-H_2$ sur l'hydrure de niobium. Reprenant ces travaux, F. P. Gortsema et R. Didchenko [4], puis H. Schäfer, H. G. Schnering, K. J. Niehues et H. G. Nieder-Varenholz [5] ont montré que le trifluorure NbF_3 obtenu par ces auteurs est stabilisé, en fait, par de notables quantités d'oxygène, c'est une solution solide de formule $Nb(O, F)_3$.

Devant ces contradictions, nous avons entrepris l'étude de diverses conditions de synthèse de NbF_3 :

a. Action d'un mélange gazeux HF/H_2 sur l'hydrure de niobium NbH_x à 600°C dans des conditions voisines de celles de P. Ehrlich et coll.

b. Synthèse hydrofluorothermale : action d'un excès de HF en solution aqueuse à 40 % sur un mélange $3\ NbO_2F + 2\ Nb$ à 500°C et sous pression de 4,5 kbar.

c. Action en tube scellé de cuivre du pentafluorure de niobium NbF_5 sur le niobium métallique à 700°C dans un rapport 3/2. La pression de NbF_5 très volatil ne dépasse pas toutefois 1 bar, si on prend soin de maintenir une extrémité du tube scellé à 200°C environ.

d. Action en tube scellé d'or de NbF_5 sur le niobium métallique à 750°C dans un rapport 3/2 et sous une pression extérieure de 3,5 kbar.

Après sublimation sous vide des traces éventuelles de NbF_5 résiduel (cas *c* et *d*), l'analyse chimique (dosage du niobium et du fluor), radiocristallographique et densimétrique donnent les résultats mentionnés au tableau.

Le trifluorure NbF_3 n'est stœchiométrique et exempt d'oxygène — aux erreurs expérimentales près — qu'obtenu par la méthode *d*. Une pression élevée ne semble pas indispensable cependant à sa préparation; elle permet en revanche d'effectuer la synthèse dans de petits tubes scellés d'or et de limiter ainsi la présence de quantités variables d'oxygène inhérentes aux

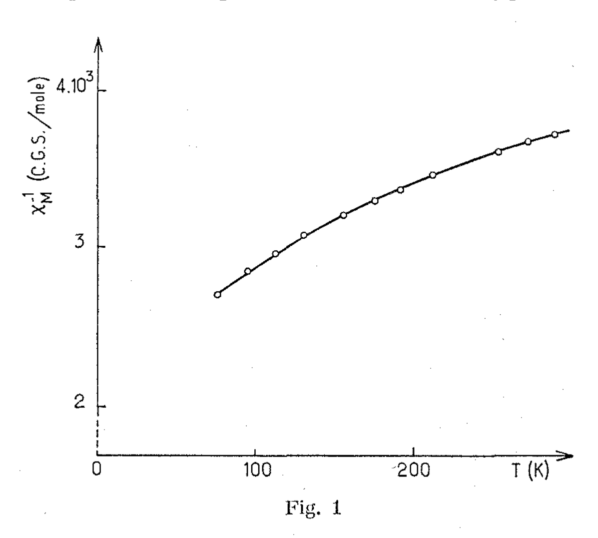


Fig. 1

méthodes *a*, *b* et *c* (fluorure d'hydrogène difficile à obtenir totalement exempt d'eau, milieu hydrofluorothermal légèrement oxydant par rapport au niobium + III, tube de cuivre apte à résister à la pression, donc volumineux et difficilement scellable sous vide poussé).

Comme il était à prévoir, l'analyse radiocristallographique montre que le trifluorure NbF_3 est caractérisé par une maille cubique plus volumineuse ($a = 3{,}929$ Å) que celle mentionnée par les autres auteurs précé-

TABLEAU

Mode de synthèse		*a*	*b*	*c*	*d*
Analyse chimique.	% Nb théor.	61,98	61,98	61,98	61,98
	% Nb exp..	62,5	64,50	62,2	62,0
	% F théor..	38,02	38,02	38,02	38,02
	% F exp....	33,2	13,80	35,6	37,9
	% O (diff.)..	4,3	21,70	2,2	0,1
Formules sol. sol.......		$NbO_{0,40}F_{2,60}$	$NbO_{1,95}F_{1,05}$	$NbO_{0,20}F_{2,80}$	NbF_3
Analyse radiocristallographique.		$a =$ 3,903 ± 0,002 Å P*m*3*m*	$a =$ 3,899 ± 0,002 Å P*m*3*m*	$a =$ 3,927 ± 0,002 Å P*m*3*m*	$a =$ 3,939 ± 0,002 Å P*m*3*m*
Analyse densimétrique.	d_{calc}...	4,153	4,036	4,094	4,104
	d_{exp}...	$4{,}12_8 \pm 0{,}01$	$4{,}02_9 \pm 0{,}01$	$4{,}10_3 \pm 0{,}01$	$4{,}10_7 \pm 0{,}01$

dents pour des compositions Nb (O, F)$_3$ voisines de NbF_3 (a = 3,903 Å) (3), et nous-mêmes également.

Propriétés du trifluorure de niobium NbF_3. — Le trifluorure de niobium NbF_3 se présente sous forme de poudre noire non hygroscopique, mais fixant lentement l'oxygène atmosphérique; il doit donc être conservé à l'abri de l'air. Difficilement soluble dans les acides minéraux, à l'exception toutefois de l'acide fluorhydrique, il est rapidement attaqué et solubilisé par la soude ou la potasse fondue.

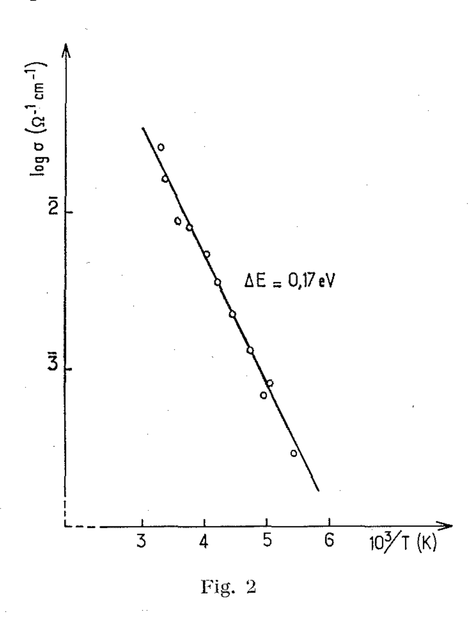


Fig. 2

NbF_3 est de type ReO_3. Aucune distorsion rhomboédrique n'a pu être mise en évidence, ce qui le différencie de la plupart des trifluorures des éléments de transition. La variation relativement limitée du paramètre cristallin de la maille cubique lorsqu'on passe du niobium + V (a_{NbO_2F} = 3,902 Å) au niobium + III (a_{NbF_3} = 3,929 Å) s'explique par le fait que le faible accroissement du rayon ionique du niobium qui, selon R. D. Shannon et C. T. Prewitt (6), passe de 0,64 à 0,70 Å pour une coordinence 6 est compensé largement par la diminution simultanée de la taille moyenne des anions avec le taux croissant en fluor.

NbF_3 est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive, mais relativement faible, accompagnée d'ailleurs d'une très faible composante ferromagnétique déjà signalée par les auteurs précédents [(3), (4)]. Sa variation thermique réciproque $\chi_M^{-1} = f(T)$, représentée à la figure 1 ne caractérise pas une loi de type Curie-Weiss.

Des mesures de conductivité électrique effectuées sur barreaux frittés selon la méthode des « quatre pointes » montrent que le trifluorure de niobium est un semi-conducteur dont l'énergie d'activation est voisine de 0,17 eV (*fig.* 2).

Ce résultat exclut pour NbF_3 l'existence d'un paramagnétisme faible de type Pauli. En l'absence de distorsions structurales liées à la formation de couples Nb-Nb semblables par exemple à ceux observés dans NbO_2 de basse température on peut admettre un couplage spin-orbite important, lui-même fonction de la température, pour le terme $^3T_1$ de l'ion Nb^{3+}.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) O. Ruff, J. Zedner et E. Schiller, *Chem. Ber.*, 492, 1909, p. 42.
(2) H. J. Emeleus et V. Gutmann, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2115.
(3) P. Ehrlich, F. Plöger et G. Pietzka, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 282, 1955, p. 19.
(4) F. P. Gortsema et R. Didchenko, *Inorg. Chem.*, 182, 1965, p. 4.
(5) H. Schäfer, H. G. Schnering, K. J. Niehues et H. G. Nieder-Varenholz, *J. Less Common Metals*, 95, 1965, p. 9.
(6) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 925, B, 1969, p. 25.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxazirannes. Méthode de préparation d'hétérocycles azotés par photolyse d'un oxaziranne. Résultats préliminaires.* Note (*) de M. **Joseph Parello**, Mlle **Monique Rivière**, Mme **Esther Desherces** et M. **Armand Lattes**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Une méthode de préparation de pyrrolidines à partir de pipéridines par photolyse d'un oxaziranne a pu être établie.

En 1966, Kaminsky et Lamchen [1] ont montré que la photolyse d'un oxaziranne en série pyrrolidinique peut conduire à la formation d'une azétidine par contraction de la taille du cycle. Ce réarrangement photochimique dépend du degré de substitution du carbone du cycle oxaziranne à trois éléments.

[a] prépondérante si R=H

[b] prépondérante si $R=CH_3$.

[c]

[d]

Schéma 1

Les auteurs interprètent leurs résultats par une rupture homolytique de la liaison N—O du cycle oxaziranne, conduisant à une forme biradicalaire intermédiaire qui subit soit un transfert d'hydrogène (formation d'une lactame), soit une transposition (formation d'une azétidine) selon que le carbone 5 est substitué par un hydrogène ou un méthyle [schéma 1 (*a*) et (*b*)].

En fait, la réactivité photochimique d'un oxaziranne en série pyrrolidinique est un phénomène complexe; la forme intermédiaire obtenue par rupture homolytique de la liaison N—O est susceptible d'évoluer suivant

plusieurs mécanismes : contraction de la taille du cycle (*b*) [(1), (2),] désoxygénation (*c*) conduisant à l'imine correspondante [(1), (2)], formation d'un dérivé imine-carbonyle (*d*) *via* un intermédiaire nitrène-carbonyle [(2), (3)], fragmentation conduisant à un dérivé éthylénique (2). Cependant la contraction du cycle azoté pyrrolidinique en N-acétylazétidine constitue la réaction principale et elle est réalisée avec un bon rendement.

De ce fait, la photolyse d'un oxaziranne peut présenter une valeur préparative réelle d'hétérocycles azotés.

Nous avons cherché à étendre cette réaction à des oxazirannes de la série pipéridinique afin d'établir la transformation photochimique d'un cycle pipéridine en un cycle pyrrolidine.

N-chlorosuccinimide
OH⁻
1a
1b
2a
2b
acide p-nitroperbenzoïque
hν [2537 Å]
cyclohexane
4a
4b
3a
3b

Schéma 2 (*a* : R = H; *b* : R = CH_3).

La photolyse des oxazirannes **3** *a* et **3** *b* en solution dans le cyclohexane conduit aux N-acétylpyrrolidines correspondantes **4** *a* et **4** *b* avec un bon rendement.

Les pipéridéines **2** *a* et **2** *b* ont été obtenues à partir des pipéridines correspondantes **1** *a* et **1** *b* par la méthode de Ruschig (4), permettant de passer d'une amine secondaire à une imine par l'intermédiaire d'une chloramine. Les oxazirannes **3** *a* et **3** *b* ont été obtenus à partir des imines **2** *a* et **2** *b* par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque [(5), (6)] avec un rendement pratiquement quantitatif. Aucune tentative de purification n'a été entreprise à ce stade en raison de la faible stabilité de ces dérivés. Cependant, l'analyse du produit brut de la réaction à l'aide des spectres infrarouge et de RMN permet d'établir la structure et le degré de pureté de l'oxaziranne formé (Infrarouge : disparition de la bande C=N à 1660 cm^{-1}) (6); RMN : apparition d'un signal méthyle singulet du type O—C—CH_3 vers $\delta = 1{,}4.10^{-6}$).

Les oxazirannes **3** *a* et **3** *b* en solution dans le cyclohexane (saturé d'azote sec) ont été soumis à la photolyse à l'aide d'une lampe basse pression ($\lambda = 2\,537$ Å) pendant une durée réactionnelle de 15 à 20 h, à température

ambiante. Le produit final de la photolyse a été analysé et purifié par chromatographie en phase vapeur. Les N-acétylpyrrolidines **4** *a* et **4** *b* représentent la majorité du produit réactionnel : on observe également la présence d'une faible quantité (10 % au plus) d'imine [imines **2** *a* et **2** *b* respectivement ([15])] et d'un produit de temps de rétention élevé dont la nature chimique reste à déterminer.

D'une façon générale, la structure des produits de la photolyse a été établie par analyse des spectres de masse, infrarouge et de RMN. La structure de la N-acétyl méthyl-2 pyrrolidine **4** *b* a été confirmée essentiellement par l'analyse des variations du spectre de RMN en fonction de la température (coalescence des deux isomères de rotation autour de la liaison amide). D'autre part, la N-acétylpyrrolidine **4** *a* a été identifiée par comparaison avec un échantillon obtenu par synthèse à partir de la pyrrolidine. Les résultats précédents démontrent la possibilité de la transformation photochimique d'un cycle pipéridine en un cycle pyrrolidine par l'intermédiaire d'un oxaziranne.

A
B
peracide
hν
C
hν
D
1 OH⁻
2 Ruschig
3 peracide
4 hν
E

Schéma 3 ($R = R' = CH_3$).

Ces expériences en série pipéridinique, jointes à celles de Kaminsky et Lamchen en série pyrrolidinique ([1]) permettent d'établir une méthode de synthèse d'hétérocycle azotés, basée sur les propriétés photochimiques d'un oxaziranne.

Le schéma 3 rend compte d'un ensemble de transformations chimiques et photochimiques permettant la synthèse d'hétérocycles azotés par réductions successives de la taille de l'hétérocycle : synthèses en « cascade », $m \rightarrow m\text{-}1 \rightarrow m\text{-}2$.

Cette méthode devrait être applicable au cas des hétérocycles, $m = 5, 6, 7$. Par contre, le passage d'une azétidine ($m = 4$) à une aziridine ($m = 3$) apparaît peu possible par suite des difficultés d'introduction de la liaison C=N dans le cycle azétidine ([7]).

La présence d'un groupement méthyle ou alkyle (ce point est à l'étude) sur le carbone du cycle oxaziranne apparaît essentielle pour la contraction du cycle au cours de la photolyse. Diverses méthodes d'introduction d'un

groupement méthyle peuvent être envisagées, basées sur les propriétés électrophiles des nitrones ([8]), la possibilité de cyclisation d'amines éthyléniques par la réaction inverse de la réaction d'Hofmann [([9]) à ([12])] et l'obtention de lactames alkylés en α de l'azote par la réaction de Beckmann appliquée aux cyclanones correspondantes ([16]).

Les oxazirannes apparaissent comme des intermédiaires importants en synthèse organique, par suite de la réactivité multiple de ces dérivés ([13]). Certaines possibilités de synthèse ont été largement développées par X. Lusinchi et coll. [([2]), ([5]), ([6])] en série stéroïde. Jusqu'à présent les possibilités de synthèse offertes par la photolyse des oxazirannes ont été peu exploitées [([1]), ([2]), ([14])]. La présence Note établit une méthode de synthèse d'hétérocycles azotés par photolyse d'un oxaziranne qui semble générale. L'extension de la méthode à des systèmes polycycliques ainsi que la préparation de dérivés de la proline à partir de pipéridines substituées est en cours d'étude dans nos laboratoires.

Contribution n° 61 du Département de Biochimie Macromoléculaire.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

([1]) L. S. Kaminsky et M. Lamchen, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 2295.

([2]) J. Parello, R. Beugelmans, P. Millet et X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5087.

([3]) J. S. Splitter et M. Calvin, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1445.

([4]) M. Ruschig, W. Fritsch, J. Schmidt-Thome et W. Maede, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 883.

([5]) X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 177.

([6]) M. M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1566.

([7]) Cl. Benezra et X. Lusinchi, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 1547.

([8]) J. P. Alazard et X. Lusinchi, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 271.

([9]) R. D. Haworth, J. Mc Kenna et G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3127.

([10]) H. Favre, R. D. Haworth, J. Mc Kenna, R. G. Powell et G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1115.

([11]) J. P. Jeanniot, J. Parello et D. Z. Simon, Résultats à paraître.

([12]) A. M. Farid, J. Mc Kenna, J. M. Mc Kenna et E. N. Wall, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1222.

([13]) W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5739 et 6522.

([14]) M. Somei et T. Okamoto, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, 18, 1970, p. 2135

([15]) La nature photochimique de la transformation des oxazirannes **3***a* et **3***b* en imines **2***a* et **2***b* n'a pas pu être établie avec certitude, les oxazirannes pouvant subir une décomposition en imine lors de l'introduction sur la colonne de chromatographie en phase vapeur.

([16]) Cette dernière voie de synthèse devrait constituer une voie d'accès aux pipéridines à partir des cyclohexanones.

Département
de Biochimie macromoléculaire,
C. N. R. S.,
B.P. n° 1018, 34-*Montpellier, Hérault*
et *Laboratoire*
des Composés azotés polyfonctionnels,
U. E. R. de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétonisation des chlorures d'acide encombrés. Stabilité et comportement des intermédiaires organocuivres issus de l'action des halogénures d'éthylmagnésium sur les halogénures cuivreux.* Note (*) de MM. **Jacques-Emile Dubois** et **Michel Boussu**, présentée par M. Henri Normant.

L'existence d'organocuivres EtCu.MgXX' (X = I ou Br, X' = I ou Cl) est démontrée. En fonction de leur nature, leur stabilité et leur pouvoir d'orientation vers la cétonisation mixte sont étudiés dans des conditions de concentration, soit stœchiométrique, soit faible par rapport à EtMgX.

Au cours des condensations chlorure d'acide-organomagnésien, en série aliphatique, la présence de chlorure cuivreux permet de limiter les réactions parasites de réduction et favorise la cétonisation mixte. De nombreuses cétones aliphatiques encombrées ont ainsi été synthétisées [(1), (2)]. Mais, avec les chlorures d'acide particulièrement encombrés [$(i\text{-Pr})_2$ CHCOCl, $(t\text{-Bu})_2$ CHCOCl, $(i\text{-Pr})_3$ CCOCl], la présence de chlorure cuivreux provoque des réactions radicalaires (II) concurrentes de la cétonisation mixte (I).

$$\text{RCOCl} + \text{R'MgX} \xrightarrow[\text{(II)}]{\text{CuCl (I)}} \begin{cases} \nearrow \text{RCOR'} \\ \searrow \text{RCOCOR, RCOR, hydrocarbures} \end{cases}$$

Nous avons tiré parti de la formation radicalaire de la cétone symétrique (3) pour préparer la tétratertiobutylacétone. A cette occasion nous avons supposé un mécanisme réactionnel qui implique l'existence d'un organocuivre peu stable.

Nos hypothèses sur ce mécanisme nous ont conduits à préparer quelques organocuivres et à étudier leur comportement vis-à-vis de chlorures d'acide encombrés.

Lors de nos synthèses de cétones aliphatiques encombrées nous additionnons l'organomagnésien au mélange « chlorure d'acide-halogénure cuivreux » (mode d'addition A). Pour étudier l'intermédiaire organocuivre nous faisons d'abord le mélange « organomagnésien-halogénure cuivreux » dans lequel le chlorure d'acide est introduit en solution éthérée (mode d'addition B).

Préparation et stabilité de l'intermédiaire EtCu.MgXX'. — Dans le mode d'addition B, il se forme bien en premier lieu un organocuivre, car le test de Gilman (4), sur le mélange réactionnel EtMgX-CuX' (1 : 1), est négatif, ce qui indique la totale disparition de l'organomagnésien. La stabilité de cet organocuivre peut être caractérisée, pour des conditions déterminées : hydrolyse du mélange EtMgX-CuX' après 30 mn d'agitation, par $s = M_b/Mg_b$ [M_b, entités basiques dosées après hydrolyse ; Mg_b, magné-

TABLEAU I

Stabilité de EtCu.MgXX′

Réactifs	X=brome s (— 5°)	X′=chlore s (— 40°)	X et X′=iode s (— 5°)
EtMgX/CuX′ = 1.........	0,20	0,84 ([6])	0,93

sium basique mis en réaction] qui varie entre une valeur unitaire pour un organocuivre stable et une valeur nulle pour un organocuivre totalement décomposé ([5]).

Les valeurs consignées dans le tableau I, limitées au cas de EtMgX, indiquent que *la stabilité de l'organocuivre, dans l'éther, est très sensible à la température et à la nature de l'halogène.*

COMPORTEMENT DE L'ORGANOCUIVRE VIS-A-VIS DE (i-Pr)$_2$ CHCOCl.

Addition B : EtCu.MgBrCl est un organocuivre instable ([7]), à — 5°, dont la réactivité vis-à-vis du chlorure d'acide est nulle si ce dernier est additionné après 3 h d'attente. Par contre, EtCu.MgI_2, après 3 h d'agitation reste très réactif vis-à-vis du chlorure d'acide; sa lente décomposition est responsable de la formation des produits d'origine radicalaire ([8]) (tableau II, *a*).

Addition A : L'organocuivre, dès sa formation, entre en réaction avec le chlorure d'acide. Il ne se forme pas de produits d'origine radicalaire lorsque l'intermédiaire organocuivre est relativement stable [EtCu.MgI_2 à — 5°, EtCu.MgBrCl à — 40°], mais ils apparaissent (31 %) si l'organocuivre est très peu stable [EtCu.MgBrCl à — 5°] (tableau II, *b* et *c*).

(i-Pr)$_2$ CH COCl + EtCu.MgXX′ —(I)→ R—CO—Et

—(II)→ R—COCO—R, R—CO—R, hydrocarbures

R=(i-Pr)$_2$CH—

Ces résultats montrent assez nettement que *c'est bien la décomposition de l'organocuivre qui initie la réaction radicalaire.* En jouant sur les paramètres expérimentaux, basse température ou emploi d'un réactif iodé EtMgI ou CuI, nous pouvons *orienter sélectivement* la condensation *vers la cétonisation mixte;* toutes les réactions secondaires sont évitées.

POUVOIR ORIENTEUR DE L'ORGANOCUIVRE EN FAIBLE CONCENTRATION PAR RAPPORT A EtMgX. — En addition B, lorsque les réactifs sont en proportions stœchiométriques et que l'organocuivre est suffisamment stable, il se forme un abondant précipité. Nous avons constaté que l'organocuivre est essentiellement contenu dans ce précipité S ([9]), isolé par siphonnage filtrant de la partie liquide L, comme le montre sa réaction sur le chlorure d'acide (tableau II, *d*). Lors de l'addition B en présence d'une faible concentration d'halogénure cuivreux (EtMgX/CuX′ = 20), la phase

TABLEAU II

Comportement de EtCu.MgXX′ *vis-à-vis de* (i-Pr)$_2$CHCOCl

	Conditions			Test de Gilman	% en produits formés			
					X = brome	X′ = chlore	X = X′ = iode	
	n	T (°C)	Add.		(I)	(II)	(I)	(II)
a	1	— 5	B (3)	—	0	0	56	44
b	1	— 5	A		69	31	100	0
c	1	—40	A		80	0		
d	1	— 5	B (1)	— L	0	0	0	0
				S	6,5	0	59	41
e	20	— 5	A		70	30	99	0
f	20	— 5	B (1)	+ L	57	43	79	0
				S	tr	tr	11	8

B (1) et B (3) : addition du chlorure d'acide retardée de 1 à 3 h.
n : rapport de EtMgX/CuX′ (en nombres de moles).
L et S : les produits des réactions (I) et (II) résultent de l'action de (i-Pr)$_2$ CHCOCl sur la phase liquide (L) et la phase solide (S), séparément.
tr : traces.

liquide L séparée du précipité S par siphonnage filtrant, réagit sur le chlorure d'acide de manière analogue au cas de l'addition A, où CuX′ est en quantité stœchiométrique par rapport à EtMgX (tableau II, comparaison b, e et f).

On peut en conclure que la phase éthérée *contient à côté de* EtMgX *un organocuivre en faible quantité, qui peut constamment se régénérer à partir de* EtMgX (EtMgX/CuX′ > 1), *et qui détermine l'orientation de la condensation.*

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) W. C. Percival, R. B. Wagner et N. C. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3731.

(2) J. E. Dubois, M. Chastrette et C. Létoquart, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1124; J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 829.

(3) J. E. Dubois et M. Boussu, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2325.

(4) Test à la cétone de Michler, décrit dans *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Kharasch et Reinmuth, Prentice Hall, New York, 1954, p. 95.

(5) La décomposition des alcoylcuivres conduit à un dépôt de cuivre métallique Cu^0 et un dégagement d'hydrocarbures.

(6) Hydrolyse à — 40° par un mélange eau-méthanol.

(7) H. Gilman, R. G. Jones et L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1630.

(8) Avec les réactifs iodés EtMgI ou CuI, en plus des produits d'origine radicalaire mentionnés, il se forme de l'iodure de diisopropylméthyle.

(9) Observation déjà faite avec C_6H_5MgBr et CuI par Ngoc-Tuyet Luong-Thi et H. Rivière, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 587.

Université de Paris VII,
Laboratoire
de Chimie organique physique
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réduction duplicative des composés carbonylés α-insaturés. Réduction duplicative du propynal.* Note (*) de MM. **Yves-Louis Pascal** et **Stanislas Galaj**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de la réduction duplicative du propyne-2 al par le zinc et un acide, conduisant suivant les conditions à un mélange en proportions variables des glycols correspondants biacétyléniques, monoacétyléniques-monoéthyléniques et biéthyléniques, montre que le mécanisme de la duplication est dissymétrique. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de la réduction mixte propynal-acroléïne.

La réduction duplicative du propynal en glycol a déjà été étudiée [(1), (2)], mais de façon incomplète et dans des conditions différentes des nôtres. Elle est pourtant intéressante pour l'élucidation du mécanisme.

Si on ajoute goutte à goutte le mélange de propynal et de l'acide choisi dans une suspension vigoureusement agitée de zinc en poudre dans le solvant utilisé, les glycols-α obtenus — en proportions variables suivant les conditions — sont le divinylglycol (I) $CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$, le vinyléthynylglycol (II) $CH_2=CH-CHOH-CHOH-C\equiv CH$ et le diéthynylglycol (III) $HC\equiv C-CHOH-CHOH-C\equiv CH$.

Il est à remarquer que la réaction est très rapide, et donc qu'en présence d'une surface relativement grande de zinc il n'y a en permanence que de faibles quantités de propynal et d'acide.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Solvant (temp.)	Acide	Rdt global % en glycols	Composition en % du mélange des glycols		
			I	II	III
Eau (0°C)......	(*a*) CH_3COOH en excès de 100 %	37	10	90	–
	(*b*) CH_3COOH en excès de 10 %	33	10	40	50
	(*c*) H_2SO_4 en excès de 10 %	20	3	34	63
Éther (reflux)...	(*d*) CH_3COOH en excès de 100 %	75	20	30	50

La réduction duplicative est donc toujours accompagnée d'un certain taux d'hydrogénation des liaisons triples. Mais il apparaît, et cela même en présence d'un excès d'hydrogène disponible (cas *a*) qu'une seule liaison triple peut être hydrogénée facilement. D'autre part, la présence d'ions H^+ nombreux, fournis par un acide très dissocié, n'est pas le facteur de cette hydrogénation, laquelle paraît au contraire liée à l'existence de molécules d'acide non dissociées (comparer *b* et *c*). Enfin, dans un solvant aprotonique comme l'éther (cas *d*), le taux d'hydrogénation des liaisons triples est faible

même en présence d'un excès d'acide acétique, car celui-ci est cette fois la seule source possible de l'hydrogène qui sera utilisé, et en priorité, pour la duplication. Ces résultats concordent bien avec ceux de l'article précédent [3] qu'ils complètent. La proportion du divinylglycol (I) est toujours faible et peut d'ailleurs s'expliquer par une hydrogénation ultérieure du glycol dissymétrique (II) initialement formé : en effet, le traitement des glycols (II) et (III) dans les conditions de la réduction duplicative conduit à des taux d'hydrogénation de la liaison triple respectivement de 33 et 13 %.

Il semble donc confirmé que dans le mécanisme de la duplication, les deux parties qui s'additionnent jouent des rôles différents. En effet, si on admettait l'existence de radicaux adsorbés $HC{\equiv}C{-}\dot{C}HOH$ (A) et $H_2C{=}CH{-}\dot{C}HOH$ (A′) se soudant à la surface du métal réducteur [4] — ce qui suppose d'ailleurs une forte concentration superficielle des espèces adsorbées peu compatible avec les conditions expérimentales — en milieu hydrogénant (cas *a*), toutes les espèces superficielles devraient être du type (A′), d'où formation prépondérante du glycol (I) résultant de la soudure (A′-A′), ce qui est contraire au résultat obtenu. De même, on ne peut expliquer les différents résultats du tableau I en supposant des soudures (A-A), (A-A′) et (A′-A′), pour des proportions relatives variables de (A) et (A′), même en tenant compte d'une hydrogénation ultérieure des glycols acétyléniques déjà formés. Au contraire, le mécanisme dissymétrique déjà proposé [3] justifie parfaitement les résultats obtenus : chaque espèce adsorbée, du type (A) ou (A′), polarise une molécule encore libre de propynal, ce qui induit la duplication.

$$HC{\equiv}C{-}CHO + Zn \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CHO^{(-)} \text{ (adsorbé sur Zn, } (+)) \xrightarrow[RCOOH]{H_2O \text{ ou}} HC{\equiv}C{-}CHOH \text{ (adsorbé, } (+)) \text{ (A)} + RCOO^{(-)} \left(\text{ou } OH^{(-)} \xrightarrow{RCOOH} RCOO^{(-)} + H_2O\right)$$

$$\text{(A)} + \text{propynal} \longrightarrow \begin{matrix} \overset{\delta(-)}{O}{=}CH{-}C{\equiv}CH \\ \vdots \\ HC{\equiv}C{-}CHOH \\ (1+\delta)(+) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \overset{(-)}{O}{-}CH{-}C{\equiv}CH \\ | \\ HC{\equiv}C{-}CHOH \\ 2(+) \end{matrix} \xrightarrow[\text{ou } H_2O]{RCOOH} \text{glycol (III)} + RCOO^{(-)} (\text{ou } OH^{(-)})$$

Seules les espèces (A) peuvent s'hydrogéner, par l'action d'hydrures superficiels (arrachés à l'acide acétique ou au solvant protonique non dissociés adsorbés sur le zinc), en (A′), qui conduisent au glycol (II) en polarisant les molécules libres de propynal : en milieu très hydrogénant (cas *a*) on obtient effectivement du glycol (II) seulement.

A titre de confirmation, nous avons effectué la réduction mixte en quantités équimoléculaires du propynal et de l'acroléine. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Dans tous les cas, on est amené à supposer une adsorption préférentielle du propynal sous forme d'espèces (A), plus ou moins hydrogénées en (A′)

pour rendre compte des pourcentages observés. Effectivement, si on verse le mélange d'acide acétique et de propynal dans le mélange éther + acroléine dans les conditions du cas *g* (pour favoriser l'adsorption de l'actoléine au moins au début), les proportions relatives de (I), (II), (III) deviennent respectivement de 36, 40 et 24 % (Rdt global 60 %) et se rapprochent légèrement des valeurs théoriques de 25, 50 et 25 % correspondant à l'égalité d'adsorption du propynal et de l'acroléine.

TABLEAU II

Solvant (temp.)	Acide	Rdt global % en glycols	Composition en % du mélange des glycols		
			I	II	III
Eau (0°C)......	(*e*) CH_3COOH en excès de 10 %	50	71	24	5
	(*f*) H_2SO_4 en excès de 10 %	42	50	42	8
Éther (reflux)...	(*g*) CH_3COOH en excès de 10 %	43	40	32	28

L'application du principe de Franck-Condon aux transferts électroniques nécessités dans le complexe de transition par la soudure de l'espèce adsorbée à la molécule libre polarisée, et exigeant juste avant ce transfert des réarrangements électroniques et géométriques minimaux pour que l'énergie d'activation soit la plus faible possible, suggère que ce transfert peut se faire entre la forme $HC{\equiv}C{-}\overset{\delta(+)}{C}H{\cdots}\overset{\delta(-)}{O}$ et $HC{\equiv}C{-}\underset{\overline{////}(+)}{\underset{|}{C}H}{-}O^{(-)}$ (A″), la protonation de (A″) se faisant après la duplication. Le mécanisme proposé s'accorde aussi avec d'autres types de duplication observés ([4]), la soudure induite par la polarisation de la deuxième molécule pouvant se faire par d'autres pôles que les carbones portant les atomes d'oxygène, et même avoir lieu par des processus concertés ou pseudoconcertés conduisant à des cyclisations. Dans ce dernier cas, l'application du principe de Franck-Condon suggère l'existence d'espèces superficielles adsorbées par des liaisons plutôt des types π-allyliques ou π-propargyliques que σ. Des calculs peuvent permettre d'éclaircir ce point de vue ([5]).

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) S. HOLAND, R. EPSZTEIN et I. MARSZAK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3213.
([2]) S. HOLAND, R. EPSZTEIN et I. MARSZAK, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 936.
([3]) Y. L. PASCAL et S. GALAJ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 282.
([4]) J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454.
([5]) Y. L. PASCAL et M. LOUTRE (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier*, Bât. F, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de bromo-1 propadiène-1.2 diphényl phosphine oxydes.* Note (*) de M. **Jacques Berlan**, Mlle **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Les bromo-1 propadiène-1.2 diphényl-phosphine oxydes (III) sont préparés par action de la chloro-diphényl-phosphine sur les bromo-1 alcyne-1 ol-3 primaires, secondaires et tertiaires, en présence d'une base tertiaire. L'influence du solvant, de la structure de l'alcynol et de la température sur le déroulement de la réaction sont discutées; cette réaction est accompagnée d'une transposition allényl propargylique concernant l'atome de brome.

L'étude de la stéréochimie [1] et de la réactivité [2] des oxydes de phosphines alléniques nous a conduits à préparer des composés de formule générale (III), selon la voie proposée par Boisselle et Meinhardt [3] :

$$\underset{(I)}{RR'C(OH){-}C{\equiv}C{-}Br} \xrightarrow[\text{base}]{(C_6H_5)_2PCl} \left[\underset{(II)}{RR'C(OP(C_6H_5)_2){-}C{\equiv}C{-}Br}\right]$$

$$\longrightarrow \underset{(III)}{RR'C{=}C{=}CBrP(O)(C_6H_5)_2}$$

$$(III) \rightarrow \underset{(IV)}{RR'BrC{-}C{\equiv}C{-}P(O)(C_6H_5)_2}$$

(R, R' = alkyles ou aryles)

Selon la même voie quelques composés du type $R_2R_3C{=}C{=}CR_1P(O)X_2$ (X = Cl, OEt; R_1 = Cl, Br; R_2, R_3 = H, CH_3) ont été récemment préparés [4]; dans certains cas (principalement pour $R_2 = R_3$ = H), la réaction ne s'arrête pas au stade allénique.

Dans le cadre du présent travail, divers bromo-1 alcynols-3 ont été opposés à la diphényl-chloro-phosphine en présence de N-méthyl-morpholine. Le composé (III) a toujours pu être isolé. L'analyse du produit brut de la réaction a permis, le plus souvent, de mettre en évidence la présence du composé (IV) [5].

Le tableau I résume l'étude de la réaction en fonction de différents facteurs.

Les rendements dans les mêmes conditions, sont plus faibles avec les bromo-1 alcynols (I) qu'avec les alcools acétyléniques vrais correspondants; ceci indique une facilité moindre de l'ensemble des transformations.

Les deux stades de la réaction peuvent être mis en cause.

Le premier stade est rapide avec les bromo-alcynols primaires et secondaires (cas 1-8). La quantité théorique de chlorhydrate est formée dès la fin de l'introduction de la diphényl-chloro-phosphine quelle que soit la base utilisée (N-méthyl-morpholine pyridine); ce stade s'accom-

TABLEAU I

Cas	R	R′	Solvant	Temps (h)	Température (°C)	Température de fusion (°C)	Rdt %
1...	H	H	Éther	72	25	105	5
2...	H	H	THF	72	25	105	36
3...	CH_3	H	Éther	72	25	98	16
4...	CH_3	H	THF	24	25	98	48
5...	C_6H_5	H	Éther	24	25	138	30
6...	C_6H_5	H	THF	24	25	138	60
7...	$(CH_3)_2CH$	H	»	24	25	78	40
8...	$(C_6H_5)(CH_3)CH$	H	»	24	25	126	51
9...	CH_3	CH_3	»	72	25	99	10
10...	$(CH_3)_3C$	CH_3	»	72	25	–	5 ([a])
11...	CH_3	CH_3	–	1	85	99	25 (10)
12...	$(CH_3)_3C$	CH_3	–	2	90	–	15 (5) ([a])
13...	C_6H_5	CH_3	–	4	80	122	37
14...	C_6H_5	C_6H_5	–	3	80	–	0 ([b])
15...	C_6H_5	C_6H_5	–	8	90	–	0 ([b])
16...	$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$		–	2	80	132	30
17...	$—CH_2—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—$		–	4	80	132	20
18...	$—CH_2—(CH_2)_3—CH(CH_3)—$		–	2	80	–	30 ([a])

L'addition de $1{,}1.10^{-2}$ moles de diphényl-chloro-phosphine à un mélange équimoléculaire alcool-base (10^{-2} moles) est faite à — 5°C. La réaction est poursuivie à température ambiante dans les cas 1-10. Dans les cas 11-18, le solvant est chassé par chauffage à 80-90°C et le résidu maintenu à cette température.

Les rendements sont calculés en produit cristallisé, dans l'éther, par rapport à l'alcynol mis en jeu.

([a]) Rendement évalué par RMN sur un mélange (III)-(IV) purifié par chromatographie sur couche mince. Le chiffre entre parenthèses correspond au rendement en produit (IV). Dans les cas 1-10 le bromoalcynol non transformé en (III) a été intégralement retrouvé.

([b]) L'oxyde de phosphine comportant un hydrogène à la place du brome — provenant vraisemblablement d'une oxydoréduction — a été isolé avec des rendements respectifs de 10 et 13 %.

pagne alors d'un fort effet thermique. Cependant l'ester phosphineux précipite dans l'éther, ce qui inhibe sa transposition à température ambiante et explique les faibles rendements obtenus dans ce solvant. Le THF est donc utilisé de préférence comme milieu réactionnel (comparer 1, 3, 5 et 2, 4, 6). Avec les bromoalcynols tertiaires, la formation de l'ester phosphineux est lente; l'exothermicité de la réaction faible, sinon nulle. Nous avons pu vérifier, par exemple, que le taux de formation de l'ester était de 50 % au bout de 2 h, dans le cas 9.

Le deuxième stade est plus lent avec les bromoalcynols qu'avec les alcools acétyléniques vrais correspondants; sa rapidité dépend également de la structure de l'alcool comme l'indique la comparaison des

rendements en oxydes de phosphines alléniques obtenus pour différents couples d'alcools (tableau III).

TABLEAU II

$>C=C=C<$ (cm^{-1}) « Perkin-Elmer » 257	Cas	δ.10^{-6}; J (Hz); « Varian » A 60; solv. $CDCl_3$; TMS int.
1930-1960 (doublet).....	1,2	$H_2C=$: 5,96 (J_{P-H} 8,5)
1945..................	3,4	H : 5,4 (J_{H-CH_3} 8; J_{P-H} 8); CH_3 : 1,65 (J_{P-CH_3} 4)
1925..................	5,6	H : 6,31 (J_{P-H} 8); C_6H_5 : 7,5-8
1940..................	7	H : 5,77 (J_{P-H} 8; J_{H-H} 6); H : 2,2 (J_{H-CH_3} 6,5); $(CH_3)_2$ 0,86 et 0,82
1940..................	8	H : 6,97 (J_{H-H} 5; J_{P-H} 8); CH_3 : 1,24 (J_{H-CH_3} 7); H : 3,4; C_6H_5 : 7,5-8
1945..................	9	$(CH_3)_2C=$: 1,52 (J_{P-CH_3} 4)
1950..................	10	CH_3 : 1,68 (J_{P-CH_3} 4); $(CH_3)_3C-$: 0,83
1920..................	13	CH_3 : 1,99 (J_{P-CH_3} 4); C_6H_5 : 7,5-8
1940..................	16	Cycle : 1,50 m. c.
1935..................	17	Cycle : 1,50 m. c.; CH_3 : 0,63 ([a]), 1,13 ([b]) (J_{H-CH_3} 6,5)
1940..................	18	Cycle : 1,1 m. c.; CH_3 : 0,92 ([a]), 0,95 ([b]) (J_{H-CH_3} 6,5)

([a]) homo-*cis*; ([b]) homo-*trans*.

Il faut noter que la facilité de la transposition décroît dans le sens secondaire → tertiaire aussi bien dans le cas des bromo alcynols que dans le cas des acétyléniques vrais, alors que Boisselle et Meinhardt ([3]) signalent la séquence inverse pour le réarrangement des éthylphosphites en allényl phosphonates.

$$R'-\underset{OH}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-X \qquad (X = Br \text{ ou } H)$$

TABLEAU III

R	R'	X	Temps de réaction (h)	Rdt % (*)
H	H	H	72	52
H	H	Br	72	36
CH_3	H	H	24	60
CH_3	H	Br	24	48
C_6H_5	H	H	24	75
C_6H_5	H	Br	24	60
CH_3	CH_3	H	72	34
CH_3	CH_3	Br	72	10

(Solvant THF; base : N-méthyl-morpholine; température : 25°C).

(*) Dans ces conditions, aucune réaction secondaire ne peut être décelée.

Dans le cas des alcools acétyléniques vrais, un léger chauffage permet en général d'améliorer les rendements en oxydes de phosphines alléniques. Cette technique appliquée aux bromo-1 alcynols-3 permet également d'augmenter le taux de transformation. Cependant, un chauffage prolongé favorise la formation de produits secondaires (produit IV, produit de débromhydratation $>\!\!=\!C{\equiv}C{-}P(O)(C_6H_5)_2$, fractions lourdes provenant probablement de polymérisations) abaissant le rendement en composé (III).

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2975-2980.

(2) J. Berlan, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 295-298.

(3) A. P. Boisselle, N. A. Meinhart, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1828.

(4) V. M. Ignat'ev, B. I. Ionin, A. A. Petrov, *Zhur. Obsch. Khim.*, 37, n° 9, 1967, p. 2135.

(5) La transposition allényl-propargylique (III) → (IV) fera l'objet d'une prochaine Communication.

Laboratoire de Chimie organique,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions du fluorure de phénacyle en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Elias Elkik** et **Hamid Assadi-Far**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de divers réactifs alcalins sur le fluorure de phénacyle a été étudiée dans les mêmes conditions que celles décrites par divers auteurs pour le chlorure et le bromure. Les résultats obtenus ont été très voisins dans tous les cas.

L'action des réactifs alcalins sur les cétones α-halogénées (Cl, Br) est bien connue. Elle conduit, dans le cas du chlorure de phénacyle, à des produits très complexes. Avec les cétones α-fluorées ces réactions ont été très peu étudiées. En fait, nous n'avons relevé dans la littérature qu'une seule publication, concernant la fluoro-2 cyclohexanone [1].

La présente Note résume les premiers résultats que nous avons obtenus avec une cétone α-fluorée ne comportant pas d'hydrogène en α' : le fluorure de phénacyle. Nos réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites par différents auteurs pour les analogues chlorés ou bromés.

Comme réactifs alcalins, nous avons utilisé l'hydrure, l'hydroxyde ou un alcoolate de sodium (méthylate, éthylate) et le terbutylate de potassium. Toutes ces réactions ont été effectuées en atmosphère d'azote pour éviter les autoxydations parasites. Les produits obtenus ont été très variables suivant les conditions expérimentales (nature du réactif, solvant, température), mais, en général, voisins de ceux obtenus avec les cétones chlorées. En particulier, dans le cas où le chlore était éliminé dans les produits de la réaction, il en a été de même du fluor. Ce qui était assez inattendu étant donné ce qu'on connaissait de la faible sensibilité de la liaison C—F aux réactifs nucléophiles.

a. Hydrure de sodium, réaction dans le benzène à reflux. Comme pour les dérivés chlorés ou bromés [2], les produits principaux de la réaction sont le tribenzoyl-1.2.3 cyclopropane *trans* **B** (Rdt 60 %) et un halofuranne, le diphényl-1.2.4 fluoro-3 furanne **C** (Rdt 15 %) :

$$\underset{\mathbf{A}}{Ph—CO—CH_2F} \xrightarrow{HNa} \underset{\mathbf{B}}{Ph—CO—CH\overset{}{—}CH—CO—Ph \; (\text{cyclo, } CH—CO—Ph)} + \underset{\mathbf{C}}{\text{furanne (Ph, F, H, Ph; O)}}$$

B a été identifié par son point de fusion et ses spectres ultraviolet, infrarouge et de RMN déjà décrits [3]. La structure de **C** (F 86-88°) est celle admise par de Pasquale [2] pour les analogues chlorés et bromés dont les

spectres ultraviolet et infrarouge sont très voisins. Son analyse (C, H) est correcte et, en spectro de masse, le pic de masse se trouve à la valeur attendue. Le spectre de RMN (H) est un massif à δ : 7, 1-7, 8.10^{-6} ($CDCl_3$, TMS); mais en RMN (F) le signal sort à champ relativement fort ($\Phi = 166.10^{-6}$ par rapport à $CFCl_3$, doublet J = 4 Hz).

b. Ter-butylate de potassium, réaction à température ordinaire ou à reflux, dans un mélange de terbutanol et benzène. L'alcoolate est pris en excès (5 fois) par rapport à la cétone. Dans tous les cas, les produits principaux isolés sont le diphénacyle **D** (Rdt 40-50 %) et le fluorofuranne **C** (Rdt 15-20 %). Comme produits secondaires, on trouve l'acétophénone **E** (3-5 %) et l'α-terbutoxyacétophénone **F** (2-3 %) :

$$\mathbf{A} \xrightarrow{t\text{-BuOK}} \mathbf{C} + \underset{\mathbf{D}}{\text{Ph—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{CO—Ph}} + \underset{\mathbf{F}}{\text{Ph—CO—CH}_2\text{O—}t\text{Bu}} + \text{Ph—CO—CH}_3\ (\mathbf{E})$$

Avec le terbutylate de potassium sec dans le benzène le chlorure (ou bromure) de phénacyle conduit au tribenzoylcyclopropane **B**.

c. Méthylate (ou éthylate) de sodium, en solution dans le méthanol (ou l'éthanol). Ces réactions ont été effectuées à 0° par addition de l'alcoolate sur une solution alcoolique de la cétone, ou inversement. Les produits obtenus ont été les mêmes, seuls les rendements étaient différents. Nous avons ainsi isolé la diphényl-1.3 époxy-2.3 fluoro-4 butanone-1 **G** et le fluorofuranne **C** :

$$\mathbf{A} \xrightarrow[\text{dans ROH}]{\text{RONa}} \mathbf{C} + \underset{\mathbf{G}}{\text{Ph—}\underset{\text{CH}_2\text{F}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\frown}\text{CH—CO—Ph}} \quad (\text{R} = \text{Me, Et})$$

G est un produit de self-condensation, de type Darzens, du fluorure de phénacyle. Il se présente sous forme de deux isomères (F 88-89° et 189-190°) Ils ont été identifiés par leurs spectres ultraviolet et infrarouge, voisins de ceux trouvés par Wasserman [4] pour les analogues chlorés. Leurs spectres RMN (H et F) sont en accord avec cette structure.

d. Méthylate de sodium sec, en suspension dans l'éther, à 0°. Des produits de la réaction on isole **B** (5 %) et du tribenzoyl-1.2.3 propène **H** (25 %) :

$$\mathbf{A} \xrightarrow[\text{Éther}]{\text{MeONa (sec)}} \mathbf{B} + \text{Ph—CO—CH=}\underset{\text{CO—Ph}}{\text{C}}\text{—CH}_2\text{—CO—Ph} \quad (\mathbf{H})$$

H est isolé sous forme de deux isomères (*cis* et *trans* de la structure tricétonique) déjà décrits [5].

Nous avons vérifié que **H** provient d'une isomérisation de **B** (par le terbutylate de potassium dans le terbutanol).

e. Potasse, réaction effectuée dans deux conditions différentes :

1° Potasse sèche dans l'éther à reflux pendant 1 h, puis 24 h à la température ordinaire. On obtient **B** (5 %), **C** (3 %) et on récupère la cétone de départ.

2° Potasse en solution dans l'alcool à 2 % d'eau environ. Nous avons suivi la technique indiquée par Campbell pour le bromure de phénacyle (6). Dans ce cas le fluorure conduit à l'époxyde **G** (50 %) et au fluorofuranne **C** (15 %), et non au dicétoépoxyde décrit par Campbell.

Ces résultats montrent qu'il existe, dans la plupart des cas étudiés, une grande analogie entre le chlorure et le fluorure de phénacyle. La discussion et l'interprétation de ces réactions paraîtra ultérieurement.

L'extension de ce travail à d'autres cétones α-fluorées, possédant ou non un hydrogène en α', est en cours.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) A. S. Kende, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1346.
(2) R. J. de Pasquale et M. Vogel, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1057.
(3) G. Maier, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 611.
(4) H. H. Wasserman, N. E. Aubrey et H. E. Zimmerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 96.
(5) C. A. Henrick, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Austral. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2441.
(6) N. Campbell et N. M. Khanna, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. S 33.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de « Réactions sélectives »,
associé au C. N. R. S.,
24, *rue Lhomond*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de nitro-4 (ou -2) azobenzènes substitués en 4'*. Note (*) de MM. **Roland Hazard** et **André Tallec**, présentée par M. Normant.

Étude de la réduction à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure, de nitro-4 (ou -2) X-4' azobenzènes (X = Cl, CH_3, OCH_3). Les résultats s'expliquent par une évolution des nitrohydrazobenzènes et des hydroxylaminohydrazobenzènes transitoirement formés. Mise en évidence de réactions d'oxydoréduction en solution.

Les résultats de l'électrolyse à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure et en milieu sensiblement neutre, de l'*o*- et du *p*-nitroazobenzène [1], s'interprètent par une évolution en solution des produits transitoirement formés :

— l'*o* ou le *p*-nitrohydrazobenzène, qui constituent le premier stade de la réduction, se déshydratent;

— l'*o*- ou le *p*-hydroxylaminohydrazobenzène, qui se forment à potentiel très négatif, se dismutent.

Nous avons observé les mêmes phénomènes sur des nitro-4 (ou -2) azobenzènes substitués en -4' par des groupements Cl, CH_3 ou OCH_3 [NO_2-4, Cl-4' : F 174°C [la littérature [2] indique F 169°C]; NO_2-4, CH_3-4' : F 183°C [2]; NO_2-4, OCH_3-4' : F 158°C [3]; NO_2-2, Cl-4' : F 146°C [4]; NO_2-2, CH_3-4' : F 88°C [4]; NO_2-2, OCH_3-4' : F 78°C [5]]. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence du pH et de la nature du substituant en -4' sur la cinétique des réactions chimiques mises en jeu.

1. Études polarographiques. — Les polarogrammes, enregistrés à partir de solutions 10^{-4} M en milieu tampon + éthanol (1/4), à trois pH différents (tampon ammoniacal : pH ∼ 9; tampon acétique : pH ∼ 6; tampon chloroacétique : ph ∼ 4) font apparaître deux vagues successives :

— la première, réversible, dont la hauteur correspond à 2 F par mole est relative à la réduction du groupement azo en hydrazo; les potentiels de demi-vague vérifient l'effet attendu des substituants;

— la seconde correspond à l'attaque du groupement nitré; sa hauteur, équivalente à $4\,F < n < 8\,F$ par mole suivant le cas, traduit déjà l'instabilité plus ou moins marquée des hydroxylaminohydrazobenzènes formés.

2. Réduction a potentiel faiblement négatif. — 2.1. *Nitro-4 X-4' azobenzènes.* — En tampon ammoniacal, pour un potentiel cathodique $E_1 = -500$ mV E. C. S. correspondant au palier de la première vague polarographique (2 F), le résultat coulométrique est de 4 F par mole. Les réductions préparatives permettent l'obtention quantitative des hydroxylamino-4 X-4' azobenzènes (X = Cl, $C_{12}H_{10}ON_3Cl$, F 150°C, ν_{NH} (CCl_4) = 3 323 cm^{-1}, ν_{OH} (CCl_4) = 3 578 cm^{-1}; X = CH_3, $C_{13}H_{13}ON_3$, F 163°C, ν_{NH} = 3 321 cm^{-1}, ν_{OH} = 3 580 cm^{-1}; X = OCH_3, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, F 168°C, ν_{NH} = 3 322 cm^{-1}, ν_{OH} = 3 582 cm^{-1}).

La divergence entre les résultats polarographiques et coulométriques s'explique par le mécanisme que nous avons proposé dans le cas du nitro-4 azobenzène [1] : le nitro-4 X-4′ hydrazobenzène (I *a*) initialement formé se déshydrate en nitroso-4 X-4′ azobenzène (II *a*); une réaction d'oxydoréduction rapide entre (I *a*) et (II *a*) conduit à l'hydroxylamino-4 X-4′ azobenzène (III *a*) et au nitro-4 X-4′ azobenzène (IV *a*) de départ; ce dernier, revenant à l'électrode, est de nouveau réduit en (I *a*), à partir duquel le processus précédent se répète :

$$\xrightarrow{2\,F} NO_2—\Phi—NH—HN—\Phi—X \;(I\,a) \xrightarrow{(-H_2O)} NO—\Phi—N=N—\Phi—X \;(II\,a)$$

$$(I\,a) + (II\,a) \rightarrow NO_2—\Phi—N=N—\Phi—X \;(IV\,a) + NHOH—\Phi—N=N—\Phi—X \;(III\,a)$$

— En tampon acétique ($E_1 = -300$ mV E. C. S.), les résultats sont identiques aux précédents pour $X = CH_3$ ou OCH_3; par contre, dans le cas du dérivé chloré, la coulométrie est à 2 F par mole et l'on isole le nitro-4 chloro-4′ hydrazobenzène, $C_{12}H_{10}O_2N_3Cl$, F 160°C.

— En tampon chloroacétique ($E_1 = -200$ mV E. C. S.), seul le dérivé méthoxylé, conduit encore à l'hydroxylamine-azo. Dans les deux autres cas, la déshydratation de (I *a*) ne se produit plus et la réduction conduit aux nitrohydrazobenzènes correspondants (nitro-4 méthyl-4′ hydrazobenzène, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, F 140°C).

2.2. *Nitro*-2 X-4′ *azobenzènes*. — Quel que soit le substituant en 4′, dans des conditions identiques à celles du paragraphe précédent, la coulométrie est à 2 F par mole.

— En tampon ammoniacal, on observe la formation quantitative de (X-4′ phényl)-2 benzotriazoles N-oxydes (II *b*); la déshydratation des nitro-2 X-4′ hydrazobenzènes (I *b*) se traduit donc par une cyclisation très rapide, puisque la réaction d'oxydo-réduction envisagée ci-dessus ne se produit pas :

(I *b*) : $C_6H_4(NO_2)$—NH—NH—C_6H_4—X $\xrightarrow{(-H_2O)}$ (II *b*) : benzotriazole N(→O)—N—C_6H_4—X

(II *b*) : X = Cl, F 156°C [6]; X = CH_3, F 122°C [7]; X = OCH_3, F 144°C [7].

— En tampon acétique, la déshydratation est plus lente. On obtient un mélange de nitro-2 X-4′ hydrazobenzène et de produit cyclisé; la proportion de celui-ci augmente dans l'ordre X = Cl, CH_3 et OCH_3.

— Enfin, en tampon chloroacétique, les nitrohydrazobenzènes (I *b*) (instables au chauffage) sont isolés quantitativement [(I *b*) : X = Cl, $C_{12}H_{10}O_2N_3Cl$, F 139°C; X = CH_3, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, F 130°C; X = OCH_3, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, F 110°C)].

2.3. Les résultats précédents permettent de conclure que la déshydratation en solution des *o*- et *p*-nitrohydrazobenzènes est favorisée d'une part, par un milieu basique et d'autre part, par la présence en -4′ d'un substituant donneur. A l'appui de cette constatation, rappelons que, dans le cas des dinitro-2.2′ et dinitro-4.4′ hydrazobenzènes [1], la présence d'un second groupement nitré, à effet fortement attracteur, empêche la déshydratation.

3. Réduction a potentiel très négatif (— 1 V E. C. S.). — 3.1. *Nitro*-4 X-4′ *azobenzènes*. — Le résultat coulométrique est très proche de 10 F par mole, quel que soit le milieu. Au terme des réductions préparatives, on obtient un mélange équimoléculaire de *p*-phénylènediamine et de *p*-X aniline. Nous avons déjà montré [1] que cet aboutissement ne peut s'expliquer que par une série de réactions de dismutation, s'effectuant à partir de l'hydroxylamine-hydrazo qui constitue nécessairement le second stade de la réduction.

3.2. *Nitro*-2 X-4′ *azobenzènes*. — En tampons chloroacétique et acétique, ces composés se comportent comme leurs isomères nitrés en para : coulométries voisines de 10 F par mole et obtention d'un mélange d'*o*-phénylènediamine et de *p*-X aniline.

En tampon ammoniacal par contre, la coulométrie est nettement déficitaire ($X = Cl$, $n = 6{,}8$ F; $X = CH_3$, $n = 7{,}8$ F; $X = OCH_3$, $n = 7{,}8$ F). Les solutions obtenues en fin d'électrolyse contiennent, à côté des mélanges d'amines, les (X-4′ phényl)-2 benzotriazoles [X = Cl, F 168°C [6]; $X = CH_3$, F 122°C [8]; $X = OCH_2$, F 112°C [8]]. Nous avons vérifié que, dans les conditions utilisées, ces composés proviennent de la réduction des benzotriazoles N-oxydes correspondants; leur présence justifie le déficit coulométrique. Dans le milieu considéré, il existe donc, au niveau du stade nitro-2 hydrazo, une compétition entre réduction d'une part, déshydratation puis cyclisation d'autre part. Le fait que ce phénomène ne soit observé qu'en tampon ammoniacal prouve à nouveau que la déshydratation est plus aisée en milieu basique.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

[1] R. Hazard et A. Tallec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2917.
[2] J. Burns et H. Mac Combie, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2933.
[3] O. Schmidt, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 3208.
[4] E. Bamberger et R. Hubner, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 3819.
[5] S. N. Chakrabarty et S. Dutt, *J. Indian Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 557.
[6] E. Bamberger et R. Hubner, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 3826.
[7] D. Dal Monte et P. Veggetti, *Boll. Sci. Fac. Chim. industr. Bologna*, 15 (1), 1957, p. 7.
[8] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie et R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4831.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réduction des 11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III). Mise en évidence des 12-tungstoantimoniate et bismuthate.* Note (*) de Mme Monique Michelon, MM. Pierre Souchay, René Massart et Gilbert Hervé, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrochimique des 11-tungstoantimoniates (III) (ou bismuthates) conduit aux composés réduits à 2 électrons (2 atomes W sur 11 à la valence 5). Ceux-ci, instables, se transforment en dérivés de la série 12 réduits à 2 $\bar{e}$ (électrons). L'oxydation de ces derniers permet d'obtenir le dérivé à 1 $\bar{e}$ et le dérivé non réduit, instables; leur réduction conduit à un composé à 12 $\bar{e}$.

L'étude de la réduction des 11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III) (1) a été poursuivie en comparant les propriétés de leurs produits de réduction avec celles des dérivés réduits des hétéropolyanions tungstiques des séries 11 et 12 [(2), (3)] et de leurs analogues molybdiques déjà connus (4).

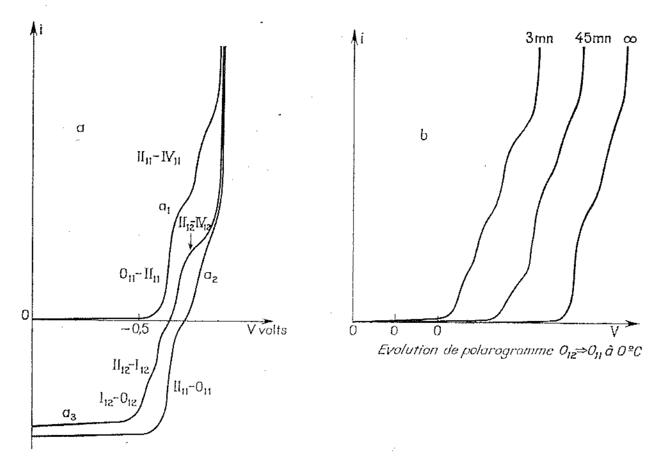


Fig. 1

Les composés réduits sont notés par un chiffre romain correspondant au nombre n d'électrons introduits dans l'hétéropolyanion (O désignant le dérivé non réduit); l'indice précise le rapport W/X (X = Sb ou Bi). Une étude polarographique préalable (1), indiquant en particulier une première vague de 2 *e*, O_{11}-II_{11} (*fig.* 1, a_1), avait permis de préciser les conditions d'obtention des composés réduits, identiques pour les deux hétéropolyanions étudiés.

1. Composés réduits correspondant à $n = 2$. — Les hétéropolyanions sont réduits par électrolyse à 0°C sur cathode de mercure, à pH 4,5 (tampon acétate de trishydroxyméthylaminométhane) à un potentiel contrôlé de — 0,75 V, palier de la vague O_{11}-II_{11}. Celle-ci subit au cours de l'électrolyse une translation dans la région anodique (*fig.* 1, a_2), ce qui prouve l'obtention de II_{11}, et la réversibilité du couple.

Ce composé réduit est instable à température ordinaire. L'étude polarographique de son évolution montre la disparition des vagues qui le

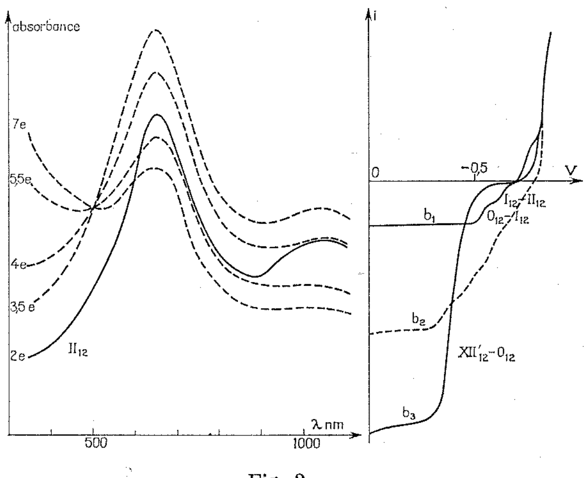


Fig. 2

caractérisent tandis qu'apparaissent deux vagues anodiques de 1 $\bar{e}$ chacune et une vague cathodique d'environ 2 $\bar{e}$ dont les $E_{1/2}$ respectifs sont — 0,52, — 0,65 et — 0,75 V/E. C. S. (*fig.* 1, a_3). Le spectre de la solution évoluée (*fig.* 2*a*) présente deux maximums à 650 et 1050 nm. Ce composé d'évolution de II_{11} est directement obtenu par électrolyse de O_{11} à température ordinaire.

L'analyse du sel de potassium par addition de KCl, donne des rapports W/X voisin de 12 et W total/W réduit voisin de 6. Ces résultats, ainsi que l'analogie du polarogramme avec ceux des 12-tungstohétéropolyanions [3], indiquent que II_{11} se transforme en composé de la série 12 : II_{12}. Le comportement des composés II_{11} issus de Sb et Bi est donc voisin de celui des composés issus de Si et P (V) qui se transforment en dérivés II_{12} [2].

2. Oxydation de II_{12}. — La polarographie oscillographique selon un balayage anodique de — 0,7 à — 0,1 V puis cathodique de — 0,1 à — 0,8 V à la vitesse de 1 $V.s^{-1}$ montre que les vagues II_{12}-I_{12} et I_{12}-O_{12} sont réversibles (*fig.* 3, *a*) ce que confirme l'oxydation chimique (MnO_4^-) de

II_{12} à 0°C suivie par polarographie : les vagues II_{12}-I_{12} et I_{12}-O_{12} se déplacent dans la région cathodique. Le polarogramme de O_{12} se transforme par la suite lentement (*fig.* 1, *b*) en celui de O_{11}, ce qui prouve la réaction $O_{12} \rightarrow O_{11}$. Ainsi l'oxydation électrolytique de II_{12} à pH < 6 (limite supérieure de stabilité) conduit finalement à O_{11}, le polarogramme subissant une évolution inverse de celle observée lors de la réduction de O_{11}.

3. Réduction de II_{12}. — En opérant à un potentiel correspondant au palier de la vague II_{12}-IV_{12}, le polarogramme (*fig.* 2, b_1) se transforme au cours de l'électrolyse : les vagues caractérisant II_{12} disparaissent progressivement tandis qu'apparaît une vague anodique de $E_{1/2} = -0,40$ V (*fig.* 2, b_2). L'absorbance de la solution croît jusqu'à $n = 3,5$ environ, les spectres gardant la même allure. Un point isobestique est ensuite observé à 500 nm (pH 4,6; *fig.* 2, *a*), la solution devenant brune. L'étude absorptiométrique ne peut être poursuivie jusqu'au terme de la réduction car un précipité apparaît toujours quelles que soient les conditions de dilution du tampon et de l'hétéropolyanion. La courbe Redox $E = f(n)$ présente un point équivalent pour n voisin de 12 : le polarogramme comporte alors une seule vague anodique dont la hauteur correspond environ à une oxydation de 12 *e* (*fig.* 2, b_3).

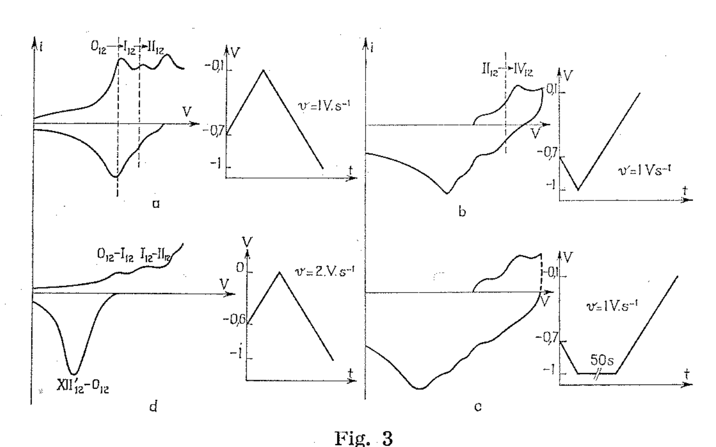


Fig. 3

Ces résultats indiquent l'instabilité de IV_{12} mais ne permettent pas de discuter de la réversibilité de la vague II_{12}-IV_{12}; par contre, le polarogramme oscillographique de II_{12} (*fig.* 3, *b*) montre que cette vague est réversible. Si le potentiel est maintenu à -1 V pendant un certain temps (50 s; *fig.* 3, *c*; pH $\approx 5,5$), une vague supplémentaire, relative au produit de transformation de IV_{12}, apparaît vers $-0,40$ V dans la région anodique.

Le polarogramme oscillographique du composé obtenu en fin d'électrolyse (*fig.* 3, *d*) ne présente que cette vague anodique, le balayage catho-

dique retour montrant les trois vagues O_{12}-I_{12}, I_{12}-II_{12} et II_{12}-IV_{12}. Cela prouve que ce composé appartient à la série 12; il est noté XII'_{12}, pour traduire la différence de polarogramme avec II_{12}.

La transformation de IV_{12} mise en évidence (*fig.* 3, *c*) est donc une dismutation, qui s'écrit :

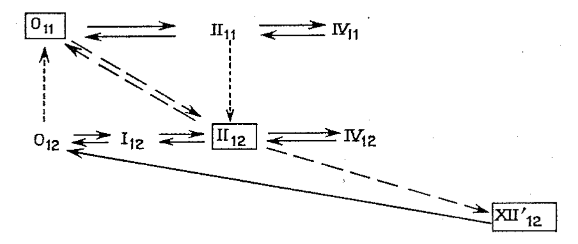
$$5\,IV_{12} \rightarrow 4\,II_{12} + XII'_{12}.$$

La connaissance de cette dismutation permet d'interpréter le processus de la réduction électrolytique de II_{12} à $pH < 6$: réduction réversible de II_{12} en IV_{12} à l'électrode, suivie de la dismutation de ce dernier.

$$\rightarrow II_{12} + 2\,\bar{e} \rightleftarrows IV_{12},$$
$$5\,IV_{12} \rightarrow 4\,II_{12} + XII'_{12}.$$

Ce mécanisme explique très simplement pourquoi l'électrolyse continue jusqu'à l'introduction de 12 $\bar{e}$ par molécule.

Les processus d'oxydoréduction de Sb (Bi) W_{12} sont résumés dans le tableau suivant dans lequel seuls les composés encadrés sont stables,



(les traits continus représentent les vagues polarographiques, les traits interrompus les réactions électrolytiques et les pointillés les transformations des composés instables). Ce tableau montre l'influence de l'état de réduction sur la stabilité des structures 11 et 12 : les séries 11 sont stables à l'état non réduit, les séries 12 à l'état réduit pour certains stades de réduction (2 et 12 *e*). La préparation et l'étude des hétéropolyanions mixtes $SbW_{11}M$ et $BiW_{11}M$ ($M = Co^{2+}$, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}) entreprise par analogie avec SiW_{11} [5] montre que la structure 11 est stabilisée ou non à l'état réduit suivant la nature de M [6].

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) P. Souchay, M. Leray et G. Hervé, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1337.
(2) P. Souchay et A. Tèze, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 804.
(3) H. Hervé, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 805.
(4) R. Massart, *Ann. Chim.*, 4, (6), 1969. p. 441.
(5) A. Tèze et P. Souchay, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.
(6) M. Michelon (sous presse).

Laboratoire de Chimie IV,
Université Paris VI,
8, rue Cuvier,
75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise au point d'un dispositif pour étudier la vitesse de passivation d'un alliage* Al-Mg 7 % *sensible à la corrosion sous tension.* Note (*) de MM. **Jacques Pagetti**, **Derek Lees**, **Peter Ford** et **Thomas Hoar**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition de magnésium améliore notablement les propriétés mécaniques de l'aluminium. Malheureusement la présence de la phase β (Al_3Mg_2) qui précipite aux joints de grains augmente considérablement la susceptibilité à la corrosion sous tension des alliages aluminium-magnésium (1). Ce mode de corrosion serait lié à la déformation plastique des alliages qui entraîne des ruptures locales de la couche passive, d'une part, et à la formation du film protecteur (2), d'autre part. En effet, on peut penser que la densité du courant anodique élevée qui traverse alors les régions de l'alliage non protégées est à l'origine de la propagation des fissures (3).

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, il nous a paru intéressant d'étudier l'aptitude à la passivation d'un alliage Al-Mg 7 % dans des solutions normales de chlorure de sodium à pH 2,5.

Les éprouvettes sont découpées dans une tôle d'un alliage aluminium 7,03 % de magnésium et 0,015 % d'autres éléments, recuites à une température de 450°C pendant 16 h. Elles sont ensuite enrobées dans une résine inerte chimiquement puis polies successivement aux papiers abrasifs 400 et 600 et au diamant (15, 5, 3 et 1 μ).

Afin de créer une zone de métal nu, nous avons été amenés à concevoir un dispositif expérimental permettant de détruire localement le film passif à une très grande vitesse (*fig.* 1).

A l'intérieur de la cellule en plexiglass, un chariot mobile (1) se déplace sur deux rails d'acier inoxydable (2). La vitesse de déplacement du chariot est contrôlée par la chute d'un poids (3) d'une hauteur constante (1 m). A l'extrémité d'un bras (4) pivotant autour d'un axe, solidaire du chariot, est fixé un diamant (5). Ce dernier, quand le chariot est entraîné par la chute du poids coupe légèrement la surface de l'échantillon (6) immergé dans la solution. La rayure, provoquée par le passage du diamant, crée ainsi une zone exempte de film protecteur.

A l'aide de ce dispositif les vitesses atteintes par le diamant, calculées à partir des oscillogrammes, sont généralement comprises entre 300 et 350 cm/s, et les surfaces de l'alliage mises à nu sont de l'ordre de 0,2 mm^2. Toutefois, étant donné les vitesses obtenues, les rayures faites par le diamant ne sont pas régulières et la mesure de la surface découpée est peu précise.

Le potentiel de l'éprouvette est maintenu constant avec un montage potentiostatique classique à trois électrodes. L'électrode auxiliaire (7) est constituée par deux fils de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. On utilise un pont (8) rempli de solution corrosive pour relier la cellule à l'électrode au calomel. La solution est agitée à l'aide d'un barreau aimanté (9) au voisinage de l'échantillon et désaérée par barbotage (10) d'azote purifié ([4]).

Les courbes intensité-temps sont enregistrées sur un oscilloscope commandé par un signal électrique. Un cache (11), solidaire du câble reliant

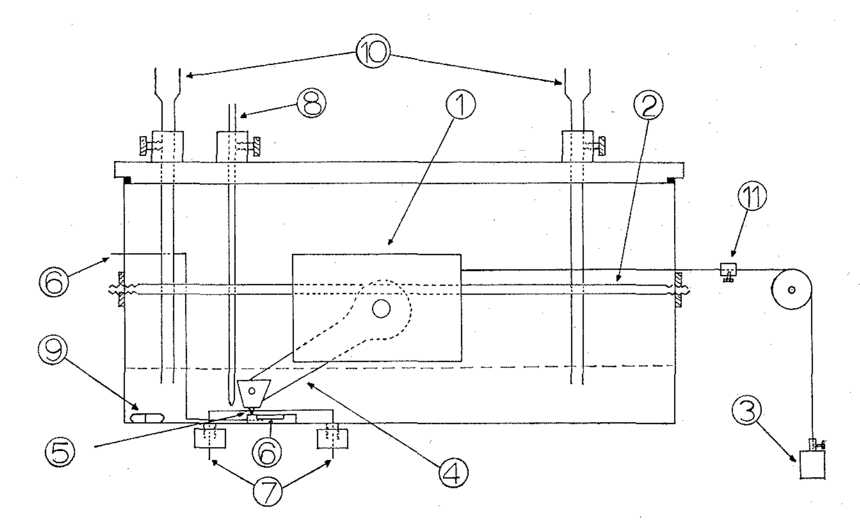


Fig. 1. — Cellule expérimentale.

le poids au chariot, coupe un faisceau lumineux dirigé sur une cellule phototransistor dès que le câble se déplace. La cellule phototransistor déclenche un relais qui envoie le signal électrique à l'oscilloscope.

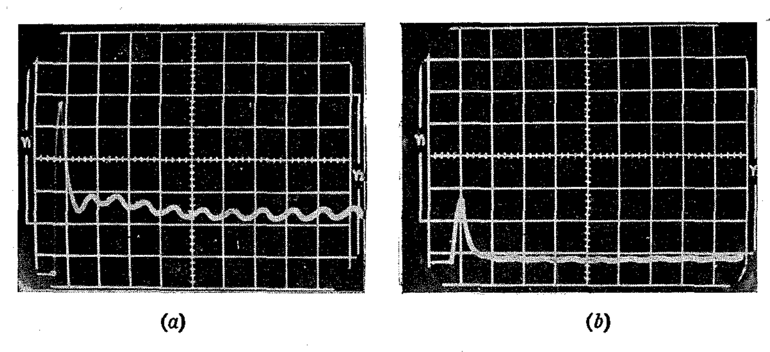
La figure 2 montre les oscillogrammes obtenus à deux potentiels imposés différents (— 850 et — 950 mV/E. C. S.), le premier correspond au potentiel moyen de corrosion pris par l'alliage (— 850 $\pm$ 20 mV/E. C. S.) dans les solutions normales aérées et agitées. A ce potentiel l'alliage Al-Mg 7 % est sensible à la corrosion sous tension. Le second correspond au potentiel pris par l'alliage quand on le protège cathodiquement afin d'éviter ce type de corrosion [([5]), ([6])].

Les coordonnées des oscillogrammes sont les suivantes : en abscisses 1 cm représente 20 ms et en ordonnées 1 cm représente 0,1 mA.

Les courbes intensité-temps obtenues expérimentalement permettent de préciser deux points importants : l'ordre de grandeur de la densité

du courant anodique qui traverse les zones où la couche passive est détruite, d'une part, et la cinétique de reformation du film protecteur localement détruit, d'autre part.

Au potentiel de corrosion (*fig.* 2 *a*), le maximum de la courbe $I = f(t)$ correspond à une densité de 0,28 A/cm^2 et au potentiel de — 950 mV (*fig.* 2 *b*) la densité du courant a une valeur de 0,1 A/cm^2. Ces grandeurs, calculées à partir des oscillogrammes, sont supérieures à celles qui ont déjà été observées au cours d'essais de corrosion sous tension ([2]). Elles correspondent à des vitesses de propagation des fissures de 10^{-5} cm/s. Ces valeurs sont en bon accord avec les vitesses de propagation des fissures obtenues expérimentalement ([7]).



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Oscillogrammes obtenus à potentiel imposé.
(*a*) 850 mV/E. C. S ; (*b*) 950 mV/E. C. S.

La vitesse de passivation de l'alliage Al-Mg 7 % est lente quand le potentiel imposé est maintenu à — 850 mV (*fig.* 2 *b*), et très rapide quand il est abaissé à — 950 mV (*fig.* 2 *b*).

En effet, dans le premier cas, la valeur de la densité du courant anodique (0,1 A/cm^2) qui circule dans la rayure est encore notable après une période de 200 ms. Dans le deuxième cas, au contraire, elle devient pratiquement nulle après une durée d'environ 10 ms. La dissolution électrochimique de l'alliage peut donc se poursuivre rapidement pendant des périodes de temps non négligeables, quand la couche protectrice détruite localement se reforme à faible vitesse, et favoriser ainsi la propagation des fissures qui conduisent à la rupture du matériau.

En conclusion, cette étude montre que le dispositif utilisé permet de suivre la cinétique de passivation des alliages Al-Mg 7 % dans les solutions de chlorure de sodium.

Les densités du courant anodique obtenues quand le film passif est rapidement détruit sont en bon accord avec l'hypothèse d'un mécanisme

électrochimique. Toutefois, c'est la cinétique de la reformation de la couche protectrice qui nous paraît être le facteur déterminant.

Lorsque la vitesse de passivation est lente, la densité du courant anodique élevée qui subsiste pendant des périodes de temps notables est à l'origine de la dissolution du métal qui favorise le développement des fissures. Lorsqu'elle est rapide, la couche localement détruite se reforme instantanément et la dissolution du métal ne peut pas se poursuivre.

Dans une prochaine étude cette technique pourrait être appliquée à l'étude des inhibiteurs de la corrosion sous tension.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) E. M. Dix, W. A. Anderson et M. B. Schummacher, *Corrosion*, 15, n° 2, 1959, p. 557.
(2) P. Ford et T. P. Hoar, *Corrosion Science* (sous presse).
(3) T. P. Hoar et J. Galvele, *Corrosion Science*, 10, 1970, p. 211.
(4) D. Gilroy et J. E. O. Mayne, *J. Appl. Chem.*, 12, 1962, p. 382.
(5) C. Edeleanu, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 187.
(6) H. K. Farmery et U. R. Evans, *J. Inst. Metals*, 84, 1955-1956, p. 417.
(7) P. Gilbert et S. E. Hadden, *J. Inst. Metals*, 183, 1954-1955, p. 383.

J. P. :
Laboratoire de Génie chimique,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e;

D. L., P. F., T. H. :
Department of Metallurgy,
Pembrocke Street,
Cambridge, Angleterre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique de la formation de germes de sulfure de fer* FeS *dans les mélanges* H_2-H_2S. Note (*) de M. **Bernard Blaise** et Mlle **Annick Genty**, présentée par M. Georges Chaudron.

La sulfuration du fer dans des mélanges H_2-H_2S a déjà fait l'objet de nombreuses recherches. Richardson et Jeffes (1) puis Rosenqvist (2) en particulier ont déterminé, en utilisant du fer pulvérulent, le domaine d'existence de FeS massique et tracé la courbe d'équilibre Fe-FeS entre 500 et 988°C. Les données de Rosenqvist ont été adoptées dans les travaux postérieurs et notamment lors de l'étude de la solubilité du soufre dans le fer avec des échantillons massifs (3).

Afin de déterminer le domaine d'existence des germes de FeS nous avons étudié leur apparition sur des échantillons polycristallins de fer pur (4). Le métal avait subi différents traitements de purification, dont plusieurs fusions de zone et avait été analysé par spectrométrie de masse, par fusion sous vide et par friction interne.

Nos échantillons, découpés sous forme de plaquettes d'épaisseur de 8/10 de millimètre et d'une surface de 1 cm^2 environ, subissent un polissage aux papiers abrasifs, puis un polissage électrochimique suivi d'un traitement sous hydrogène pur et sec pendant 60 h à 895°C.

Ils sont ensuite placés dans un appareil de sulfuration du type de celui utilisé par J. Oudar et coll. (5).

Cet appareil comprend deux tubes en quartz transparent à circulation de gaz, reliés entre eux par une pompe permettant d'éviter les ségrégations thermiques à condition que la vitesse de circulation soit suffisante. Un des tubes contient du sulfure cuivreux Cu_2S qui, par réaction avec l'hydrogène, donne une atmosphère H_2S-H_2 de composition connue pour une température donnée. Le sulfure de cuivre permet de maintenir un rapport H_2S-H_2 constant au cours des expériences de sulfuration. Ce point a été vérifié avec du Cu_2S obtenu avec du soufre marqué par Barbouth (6) qui confirme les données de Richardson et Antill (7). Le dispositif précédent ne permet malheureusement que de préparer des mélanges gazeux dont le rapport p_{H_2S}/p_{H_2} est compris entre 10^{-4} et 2.10^{-3}. L'échantillon est mis en température sous hydrogène pur, puis traité dans le mélange H_2S-H_2 pendant un temps variant entre 1 h 30 mn et 2 h 30 mn. Ce temps de traitement est variable en fonction, d'une part de la période d'incubation, et d'autre part, de la taille des germes obtenus.

L'apparition des germes a été en définitive étudiée entre 650 et 770°C pour des rapports p_{H_2S}/p_{H_2} compris entre 6.10^{-4} et 15.10^{-4}. Ces germes ont des formes bien définies et leur croissance est épitaxique comme l'indique

la figure 1 qui représente l'aspect micrographique d'un échantillon traité 1 h 30 mn à 698°C dans un mélange tel que $p_{H_2S}/p_{H_2} = 9{,}2.10^{-4}$. Leur morphologie est tout à fait analogue à celle trouvée précédemment par Plumensi [8].

Nos résultats nous ont permis de tracer, dans le domaine étudié, la courbe d'apparition des germes. On a représenté sur la figure 2, la droite

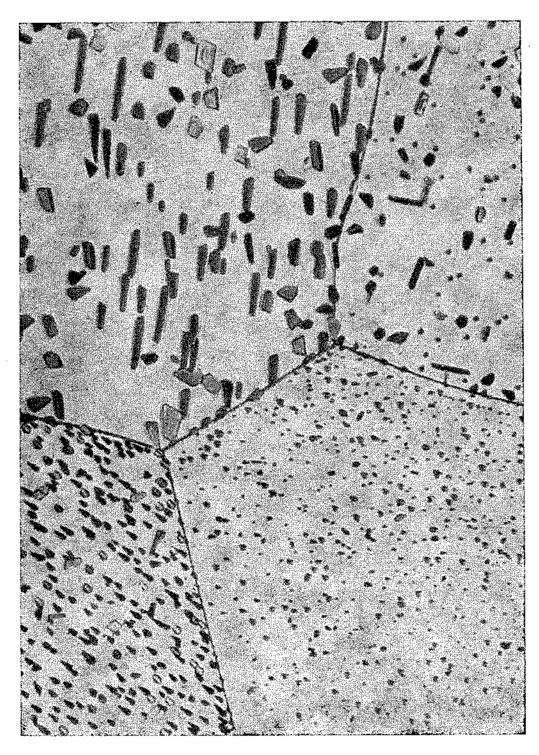


Fig. 1. — Aspect des germes à 698°C.
(G × 200.)

log (p_{H_2S}/p_{H_2}) en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette droite délimite deux zones : l'une où la surface reste spéculaire même après des temps de traitement de l'ordre de 5 h et l'autre où il y a apparition de germes. La droite correspond à un équilibre réversible; il a en effet été possible de réduire les germes formés, la surface du métal conservant les empreintes des germes réduits.

Une analyse de ces germes au diffractomètre à rayons X a permis de constater que l'on était bien en présence de FeS. Ceci a d'ailleurs été confirmé par une analyse à la microsonde de Castaing qui indique unique-

ment la présence de soufre et de fer. Ce dernier n'a pu être dosé quantitativement, car étant donné la faible épaisseur des germes, le fer de l'échantillon sous-jacent intervient dans le résultat. La microsonde a permis de constater l'absence, dans les germes, d'impuretés plus facilement transformables en sulfure que le fer, telles que le manganèse.

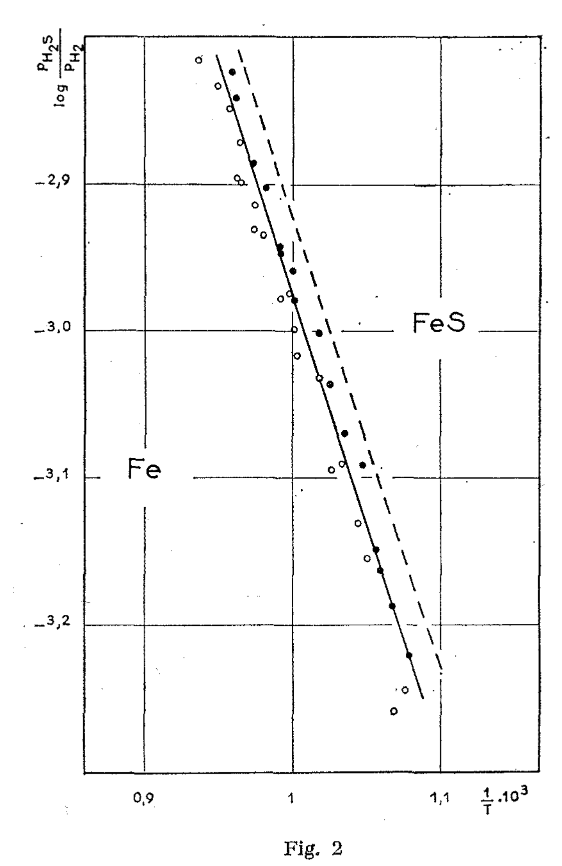


Fig. 2

○ surface nue; ● surface avec germes; --- courbe de Rosenqvist.

Des résultats obtenus on peut déduire la variation d'enthalpie standard ΔH^0 de la réaction : $FeS_{(germes)} + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2S$, en supposant celle-ci constante dans l'intervalle de température choisi. De la mesure de la pente de la droite de la figure 2, on tire $\Delta H^0 = 14\,210 \pm 150$ cal avec une précision de l'ordre de 1 %. Ce ΔH^0 correspond à la réduction des germes de FeS; donc pour la réaction de formation des germes, on a $\Delta H^0_{sulf} = -14\,210$ cal, alors que Rosenqvist trouve $\Delta H^0 = -14\,170$ cal.

Les résultats de cet auteur ont été représentés par une droite en pointillés. Nos données permettent donc de déduire pour la réaction de formation des germes : $\Delta G^0_{sulf} = -14\,210 + 0{,}61\ T$ (cal), avec $\Delta S^0_{sulf} = 0{,}61$ u. e. Rosenqvist, pour la formation de FeS pulvérulent, donne une variation d'enthalpie libre standard : $\Delta G^0 = -14\,170 + 0{,}82\ T$ (cal).

On constate donc, d'après ces données, que nos résultats diffèrent de ceux de Rosenqvist surtout par la valeur de la variation d'entropie standard alors que les variations d'enthalpie standard ont des valeurs très voisines.

Une première explication de cette différence serait que la teneur en impuretés du FeS pulvérulent utilisé dans les essais de Rosenqvist n'est pas la même que celle de nos échantillons. Il est toutefois possible d'admettre que l'apparition de germes d'un composé à la surface d'un métal diffère légèrement au point de vue thermodynamique de la formation de ce même composé dans d'autres conditions.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) F. D. Richardson et J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 6, 1952, p. 165.
(2) T. Rosenqvist, *J. Iron Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37.
(3) W. H. Hernstein, F. H. Beck et M. G. Fontana, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1049.

(4) L'Institut Battelle nous a fourni ce métal. Les teneurs des principales impuretés sont les suivantes :

Élément	O	C	Cr	Co	Cu	Mn	Ni	P	Si	Ta
Teneur (10^{-6})	1,5	8	10	7	2	1	6	3	<2	10

(5) J. Oudar, *Thèse*, Éd. *Métaux*, Paris, 1960.
(6) N. Barbouth et J. Oudar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1968, p. 895.
(7) F. D. Richardson et J. E. Antill, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 22.
(8) J. P. Plumensi, *Thèse*, Éd. *Métaux*, Paris, 1969.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences d'Orléans,
45-Orléans-02, Loiret.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équations thermodynamiques pour la solubilité de l'iode dans l'eau, de 0 à 112,3°C. Enthalpie et entropie d'hydratation de la vapeur d'iode.* Note (*) de M. A. **Bernard Lindenberg**, transmise par M. Georges Champetier.

En se basant sur les résultats de solubilité enregistrés par Hartley et Campbell ([1]) et par Kracek ([2]), nous avons pu établir l'équation à trois paramètres figurant dans le tableau I.

Tableau I

$$(\mathrm{I})\quad \begin{cases} \lg w \text{ (mg iode/g eau)} = -85,909 + 30,75635 \lg T + 2\,783,3/T, \\ R \ln x \text{ (fract. mol.)} = -412,0157 + 61,1098 \ln T + 12\,733,6/T \end{cases}$$

$$\Delta H \text{ soln} = 61,1098\, T - 12\,733,6 \text{ cal/mole}$$

°C	w_{obs}	w_{calc}	°C	w_{obs}	w_{calc}
0...	0,165; 0,163 ([4])	0,164	60.....	1,075 ([5])	1,078
18...	0,276 ([1])	0,274	70.....	1,51 ([4])	1,528
20...	0,294 ([4])	0,291	77,1...	1,955 ([2])	1,965
25...	0,3395 ([1])	0,3395	80.....	2,17 ([4])	2,179
30...	0,399 ([4])	0,397	90.....	3,12 ([4])	3,12
35...	0,466 ([1])	0,466	96.....	3,878 ([2])	3,877
40...	0,549 ([4])	0,549	100.....	4,48 ([4])	4,485
45...	0,6475 ([1])	0,6475	106,1...	5,63 ([2])	5,602
50...	0,769 ([4])	0,766	112,3...	(extrapolé)	7,027

Tableau I *bis*

$$(\mathrm{I}\ bis)\quad \lg w = -5,229 + 0,01576\, T;\ R \ln X = -42,9074 + 0,072102\, T$$

$$\Delta H \text{ soln} = 0,072102\, T^2$$

°C	w_{obs}	w_{calc}	°C	w_{obs}	w_{calc}
70.....	1,51	1,51	96.....	3,878	3,88
77,1...	1,955	1,955	100.....	4,48	4,486
80.....	2,17	2,17	106,1...	5,63	5,597
90.....	3,12	3,12	112,3...	–	7,01

L'équation (I) vérifie la plupart des résultats rapportés dans la littérature ([12]). A noter cependant qu'en utilisant de l'eau acidifiée à pH 5, certains auteurs (Jones et Hartmann à 0°C; Bray à 25°C; Carter à 10 et 35°C) ont enregistré des solubilités de 1 à 1,5 % inférieures à celles des auteurs cités. Mais en procédant à des essais comparés de saturation dans l'eau pure et dans l'eau acidifiée, Katzin et Gebert ([6]) n'ont pu confirmer le rôle du pH sur l'hydrosolubilité de l'iode. En définitive, il semblerait que l'on doit plutôt se préoccuper à assurer l'équilibre de saturation véritable de la solution en iode, en veillant à ce que la pression de vapeur de l'iode au-dessus de la solution atteigne celle de l'iode solide, à la température de l'expérience.

A partir de 70°C, l'hydrosolubilité de l'iode semble progresser en suivant un Q_{10} constant et égal à 1,4375, très sensiblement. L'équation (I *bis*) qui en découle permet, dans le domaine de sa validité, de calculer ΔH soln avec une plus grande précision que l'équation (I). Il n'est cependant pas prouvé que le coefficient de température demeure réellement fixe au-delà de 100°C.

Toujours est-il, qu'à 25°C, la chaleur de solution *partielle* de l'iode solide dans l'eau, estimée par l'équation (I), est de 5 486,3 cal/mole.

Une grandeur tout à fait comparable est obtenue pour l'iode en solution dans le sulfure de carbone, solvant organique non complexant, dans lequel l'iode forme une solution dite régulière ([8]). Mais tandis que dans le solvant organique la fraction molaire saturante (X_{sat}) est de 0,0558, elle n'atteint dans l'eau que la valeur de 0,000024, à 25°C.

Le fait paraît, à première vue, d'autant plus paradoxal que la complexation de l'iode avec le solvant aqueux ne déprime point mais au contraire favorise la solubilité. Ainsi, le diméthylsulfoxyde constitue le meilleur solvant connu à ce jour à l'égard de l'iode, X_{sat} atteignant la valeur de 0,571 dans ce solvant fortement complexant, à 25°C.

Le rôle spécifiquement négatif des liaisons hydrogène de l'eau sur l'hydrosolubilité de l'iode devient alors manifeste; en même temps que l'on conclut à l'insuffisance des grandeurs enthalpiques partielles, touchant le soluté seul, pour l'intelligence de phénomènes d'interaction en solution.

En effet, par un mécanisme qui reste à préciser — et sans préjuger s'il s'agit d'un accroissement ou d'une diminution du nombre de liaisons H en présence — l'introduction de particules non polaires dans l'eau provoque un remaniement de la structure intermoléculaire du solvant aqueux autour des particules dissoutes, allant dans un sens défavorable à la dissolution du soluté par suite d'une baisse d'entropie très sensible du solvant à liaisons H.

L'importance du facteur entropique, touchant la solution en tant qu'entité intégrée, se reconnaît d'emblée par la valeur élevée du paramètre ΔC_p *solution-solide* dans l'équation (I), qui est de 61,1, plus élevée donc que la valeur absolue de C_p du solvant ou du soluté à l'état liquide.

Pour rendre l'argument plus quantitatif, considérons le transfert de l'iode à l'état de vapeur, sous pression unitaire de 760 mmm, dans l'eau, en suivant le raisonnement préconisé par Butler ([10]) pour les solutions diluées. A cet effet, il convient de combiner l'équation (I) de la présente Note avec l'équation moyenne pour la pression de vapeur de l'iode solide de la Note précédente ([9]), comportant ΔC_p de 4,6. On obtient alors :

$$R \ln P/X = 477,3774 - 65,7098 \ln T - 29\,036,1/T.$$

Dans un système de référence où l'activité du soluté est considérée comme égale à X, la grandeur RT ln P/X représente la différence d'énergie libre (de Gibbs) entre le soluté à l'état standard en solution et dans la phase vapeur, et peut de ce fait être dénommée énergie *libre d'hydratation.*

On peut alors écrire : $\Delta G_{Hydr} = \Delta H_{Hydr} - T\,\Delta S_{Hydr}$, où ΔH_{Hydr} est la chaleur absorbée quand une molécule-gramme de soluté est transférée de la phase vapeur dans la solution (diluée), et ΔS_{Hydr} le changement entropique correspondant.

TABLEAU II

Enthalpie et entropie d'hydratation de la vapeur d'iode

$\Delta H_{Hydr} = -29\,036{,}1 + 65{,}7098\,T$; $\Delta S_{Hydr} = -477{,}3774 + 65{,}7098\,(1 + \ln T)$

°C	ΔG	— ΔH	— ΔH/T	— ΔS
0.......	667,5	11 087,5	40,59	43,035
25.......	1 670	9 445	31,68	37,28
50.......	2 535,1	7 802	24,14	32,0
75.......	3 273	6 159,2	17,69	27,09
100.......	3 892,5	4 516,5	12,1	22,535
112,3.....	4 156,8	3 708,2	9,62	20,405

Il apparaît ainsi que l'enthalpie d'hydratation augmente plus vite avec la température que l'entropie, résultant dans une augmentation relativement considérable de ΔG, la baisse de solubilité de la vapeur d'iode dans l'eau étant partiellement due à la complexation aqueuse décroissante avec la température.

Il nous paraît à présent instructif de comparer les données obtenues pour l'iode dans l'eau avec celles enregistrées, dans le même solvant, pour l'éthane d'une part [11], et pour l'éthanol d'autre part [10] à 25°C.

	ΔG	— ΔH	— ΔS
Éthane..............	6 035	3 983	33,6
Iode.................	1 670	9 445	37,28
Éthanol..............	— 740	12 880	40,7

L'iode, on le voit, occupe une place intermédiaire entre l'éthane non polaire et l'éthanol à liaisons hydrogène. D'une manière générale, l'excès négatif d'entropie est d'autant plus grand que l'interaction du soluté avec le solvant aqueux est plus énergique. Mais la baisse d'enthalpie est bien plus importante encore, de sorte que c'est finalement le degré d'exothermie qui décide de la grandeur de ΔG, donc du degré d'hydrosolubilité du soluté à l'état de gaz ou de vapeur.

Enfin, en procédant de la même manière en ce qui concerne le transfert de la vapeur d'iode dans le sulfure de carbone, l'on obtient les grandeurs thermodynamiques de solvatation que voici, en cal/mole, à 25°C :

$$\Delta G = -2\,920; \quad \Delta H = -9\,326; \quad \Delta S = -21{,}486 \text{ u. e.}$$

Il en appert que la différence de comportement de la vapeur d'iode dans l'eau et dans le sulfure de carbone réside essentiellement, sinon

exclusivement, dans le terme d'entropie, de 15,8 u. e. plus grand dans le solvant organique, chimiquement inerte à l'égard de l'iode, que dans l'eau.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 741.
(2) *J. Phys. Chem.*, 35, 1931, p. 417.
(3) P. P. Fedotieff, *Z. anorg. alle gem. Chem.*, 69, 1911, p. 22.
(4) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 16, 1960.
(5) V. Sammet, *Z. Phys. Chem.*, 53, 1905, p. 641.
(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5814.
(7) *An. Soc. Esp. fis. Quim.*, 29, 1931, p. 221.
(8) J. H. Hildebrand, *Regular solutions*, Van Nostrand-Reinhold, 1970.
(9) *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1017.
(10) *Chemical Thermodynamics*, Mac Millan, 1962.
(11) W. Claussen et M. Polglase, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1951, p. 4817.
(12) Hormis toutefois les données, non confirmées, de Lanza (7).

Laboratoire de Biochimie physique,
Centre Delépine, C. N. R. S.,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation du potentiel d'extraction électronique produite par adsorption d'oxygène sur du carbone vitreux.* Note (*) de MM. **Patrice Gadelle**, **Michel Coulon** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

Par la technique de la diode à filaments croisés, on a montré que l'oxygène se fixe sur le carbone sous deux formes, l'une labile qui fait décroître le travail de sortie, l'autre fortement liée qui fait croître ce travail.

Parallèlement à une étude relative à l'hydrogène ([1]) nous avons examiné s'il était possible de mettre en évidence un effet de chimisorption d'oxygène sur le potentiel d'extraction électronique du carbone.

Antérieurement Duval ([2]) avait observé que le potentiel d'extraction électronique d'un filament de carbone porté à haute température n'est pas modifié par introduction d'oxygène sous faible pression et en avait conclu que l'oxygène n'est pratiquement pas chimisorbé à ces températures. Pour détecter une influence de la chimisorption d'oxygène il faut donc opérer avec un carbone porté à des températures plus basses. Ainsi Fowler ([3]) a mis en évidence une augmentation de potentiel allant de 15 mV après quelques minutes de contact avec une pression d'oxygène de 2.10^{-8} Torr à 200 mV dans le cas où la pression est de 10^{-5} Torr. Quelques autres travaux ont été menés à des pressions nettement plus élevées ([4]).

Expérimentalement, nous avons quant à nous utilisé la méthode de la diode à filaments croisés ([5]) : l'émetteur est ici constitué d'un filament de carbone vitreux de 3/10 de millimètre porté à haute température par effet Joule et les résultats de Duval ([2]) nous permettent de supposer que son travail de sortie ne varie pas. Le collecteur est un filament semblable, ce qui permet de le dégazer par effet Joule. A cause de cette conformation la température de sa partie centrale est plus élevée de 600 à 800°C que celle de ses extrémités qui sont à la température ambiante ([1]).

Nous avons mis au point notre technique expérimentale en étudiant l'action de l'oxygène sur le tungstène. Après un contrôle prolongé de la stabilité de l'émission électronique sous haut-vide (quelques 10^{-9} Torr) et après dégazage du collecteur, nous introduisons une pression d'oxygène déterminée tout en enregistrant l'intensité électronique en fonction du temps. L'utilisation d'une caractéristique intensité-potentiel de référence préalablement tracée sous vide nous permet alors de convertir notre courbe intensité-temps en courbe : $\Delta\varphi$-temps ([1]), $\Delta\varphi$ étant la différence entre le potentiel d'extraction électronique de la partie centrale du collec-

teur au cours de la mesure et celui de la même partie du collecteur avant l'introduction gazeuse.

Cependant, pour pouvoir utiliser ainsi les résultats expérimentaux, il faut que la diode fonctionne en régime électronique de charge d'espace. Ce régime ne peut se caractériser expérimentalement que par le fait que les courbes intensité-potentiel correspondant à des états de surface différents se déduisent les unes des autres par translation c'est-à-dire que la différence des potentiels appliqués pour obtenir une même intensité électronique soit indépendante de la valeur de cette intensité. Or, il nous a été impossible d'effectuer avec précision cette vérification fondamentale. D'une part les déplacements observés sont de faible amplitude et la précision avec laquelle nous les mesurions était restreinte par la nécessité de limiter la température de l'émetteur pour en éviter une déformation qui aurait modifié la géométrie du système. D'autre part, il était difficile d'obtenir des états stationnaires, en particulier en présence d'oxygène, la combustion continue de l'émetteur perturbant alors l'équilibre électrique. Contrairement à ce que nous avons pu faire lors de l'étude d'autres systèmes (tungstène-oxygène ou carbone-hydrogène) il nous est donc ici impossible de garantir que nous étions en régime pur de charge d'espace ce qui n'a

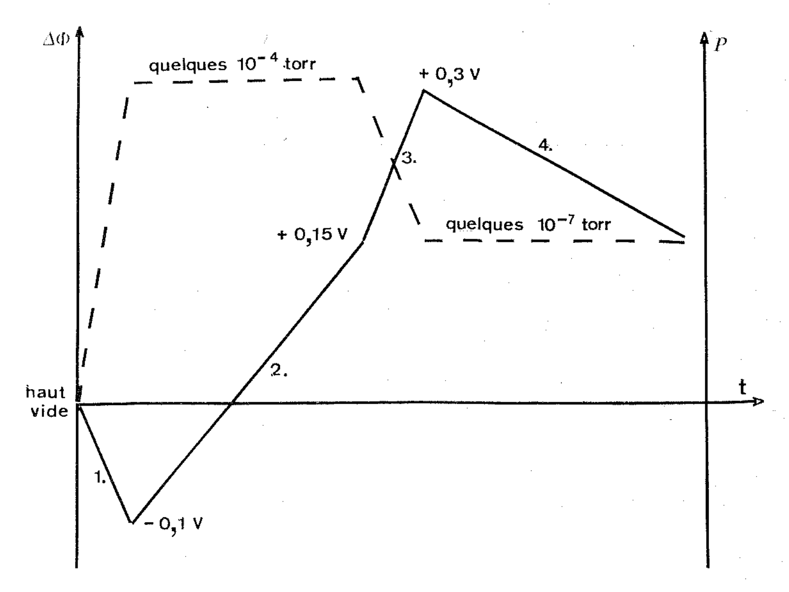


Fig. 1. — Allure des variations ΔΦ (——) accompagnant les variations de pression d'oxygène (- - -). Les chiffres 1, 2, 3 et 4 renvoient aux étapes indiquées dans le texte : 1 et 3 sont instantanées; 2, dure quelques minutes et 4, quelques heures.

pas d'influence sur le signe des variations de travaux de sortie mais peut en avoir sur leurs valeurs absolues; pour cette raison, nous ne présentons celles-ci qu'à titre indicatif. Elles comportaient d'ailleurs une certaine dispersion et nous en donnons ici les valeurs moyennes relevées sous la pression maximale compatible avec notre méthode de mesure (*fig.* 1). Leur amplitude décroissait avec la pression d'introduction jusqu'à 10^{-5} Torr, aucun effet n'étant perceptible en dessous de cette valeur. Cependant dans toute la zone où des observations étaient possibles, et sur un grand

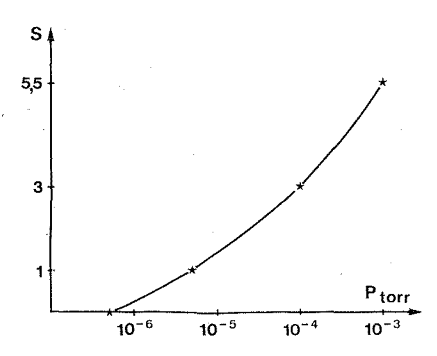


Fig. 2. — Surfaces S des pics de désorption-éclair (en unités arbitraires) représentant la quantité désorbée sous forme d'oxyde de carbone en fonction de la pression initiale d'introduction d'oxygène.

nombre d'expériences, nous avons toujours observé qualitativement la même succession de phénomènes :

1. pendant l'introduction d'oxygène, décroissance instantanée (à la durée de l'introduction près) du travail de sortie;

2. puis, sous pression d'oxygène d'environ 10^{-4} Torr, lente croissance du travail de sortie;

3. lors d'une évacuation ultérieure de l'ampoule, augmentation instantanée (à la durée du pompage près) du travail de sortie, correspondant à peu près à l'inverse de l'étape 1;

4. enfin, toujours sous vide, lente baisse du travail de sortie correspondant probablement à l'inverse de l'étape 2.

Il semble que la première étape corresponde à une adsorption rapide conduisant à une forme d'oxygène adsorbée faisant décroître le travail de sortie du carbone et désorbé tout aussi rapidement lors de la troisième étape. La deuxième étape peut être interprétée comme une chimisorption d'oxygène (sous la pression utilisée, cette chimisorption est un phénomène lent, même à 600°C) faisant, dans ces conditions, croître le travail de sortie du carbone. Cette forme se désorberait très lentement lors de la quatrième étape sous l'influence du rayonnement thermique de l'émetteur, une

température de 600°C étant en effet suffisante pour que l'oxygène adsorbé irréversiblement à froid se désorbe lentement sous forme de monoxyde et de dioxyde de carbone.

Pour confirmer cette interprétation, nous avons vérifié qu'après la troisième étape on pouvait mettre en évidence une forme chimisorbée en observant des pics de désorption-éclair sur un spectromètre de masse réglé à la masse 28 de l'oxyde de carbone. Comme le montre la figure 2, les quantités observées alors croissent avec la pression qui régnait lors de la deuxième étape comme ce doit être le cas lors d'une chimisorption.

Nous avons cependant cherché si l'un des effets antagonistes dans la variation de l'intensité électronique ne pouvait pas résulter d'un phénomène parasite. La constance de la différence de potentiel extérieure a été vérifiée pendant les expériences (par une méthode d'opposition) à 5 mV près et celle de la température du collecteur (par mesure de sa résistance au pont de Wheatstone) à 3°C près. D'autre part, si la combustion de l'émetteur produit des variations parallèles de sa résistance et de sa température, cette variation de température (mesurée par la variation d'intensité qu'elle entraîne, l'alimentation électrique du filament étant stabilisée à différence de potentiel constante) est insuffisante pour expliquer les variations d'émission électronique observées. Enfin, des spectres de masse ont montré que le système d'introduction de l'oxygène ne le polluait d'aucun gaz étranger, mise à part de la vapeur d'eau en quantité insuffisante pour influer sur le travail de sortie, comme l'ont montré les mesures directes de l'action de l'hydrogène sur le carbone ([1]).

On ne voit par conséquent pas comment expliquer les phénomènes observés autrement que par l'existence de deux formes adsorbées différentes : l'existence de la première qui s'adsorbe et se désorbe très rapidement et qui diminue le travail de sortie du carbone restera cependant soumise à discussions tant qu'elle n'aura pas été confirmée par des moyens plus directs. La concordance de nos mesures de désorption-éclair avec nos observations de variations d'émission électronique et avec les résultats de Fowler ([3]) nous permet par contre de conclure à l'existence d'une forme d'oxygène adsorbé qui augmente le potentiel d'extraction électronique du carbone.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) M. Coulon, P. Gadelle et L. Bonnetain (à paraître).
(2) X. Duval, *Thèse*, Nancy, 1954.
(3) A. B. Fowler, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1132.
(4) G. B. Demidovitch, V. F. Kiselev, N. N. Lejnev et O. V. Nikitina, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1072.
(5) A. L. Reimann, *Phil. Mag.*, 7, 1935, p. 594.

Laboratoire de Chimie minérale,
Domaine Universitaire,
38-*Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des conditions de préparation d'un sous-oxyde de manganèse en vue de l'obtention d'un bioxyde de manganèse à haute réactivité électrochimique et catalytique.* Note (*) de MM. **Marc Beley** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est précisé les mécanismes de préparations de variétés de bioxydes de manganèse à haute réactivité à partir de sous-oxydes dont on a déterminé la nature et les conditions d'obtention.

Jusqu'à présent on a plus particulièrement étudié [(1) à (5)] le traitement en milieu acide de Mn_2O_3 obtenu par thermolyse de MnO_2 (9). La décomposition de MnO_2 vers 600°C donne le composé α Mn_2O_3 relativement stable. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à préparer à température ambiante un sous-oxyde de manganèse qui sera moins stable qu'un composé obtenu à haute température. Il est obtenu par oxydation en milieu basique, par l'oxygène moléculaire, d'hydroxyde de manganèse (10).

Après séchage au dessiccateur sous vide, le produit présente un rapport O/Mn de 1,38 que nous avons déterminé par la méthode de Gattow (4). Le cliché de diffraction des rayons X montre la présence de Mn_3O_4 hausmannite et la raie la plus intense de la manganite γ MnOOH. Au microscope électronique nous distinguons des cristallites sous forme d'aiguilles, et d'autres d'aspect beaucoup plus arrondi. La diffraction des électrons sur un domaine qui contient principalement des aiguilles donne des anneaux qui correspondent à la manganite. De la même façon on peut conclure que les cristallites arrondies correspondent à Mn_3O_4 hausmannite.

Tableau I

Essais	Structure des rayons X	O/Mn	Atmosphère	T (°C)	Temps
1.......	Mn_3O_4 + (ε) γ MnOOH	$1,37_5$	Vide de trompe à eau	25	2 jours
2.......	Mn_3O_4 + (ε) γ MnOOH	$1,37_5$	» » »	25	4 mois
3.......	γ MnOOH + (ε) Mn_3O_4	$1,48_0$	Air humide	25	2 »
4.......	γ MnOOH + (ε) Mn_3O_4	$1,47_0$	Air sec	25	2 »
5.......	Mn_3O_4 + γ MnOOH	$1,44_0$	Azote sec	106	20 h
6.......	Mn_3O_4 + γ MnOOH	$1,45_5$	» »	126	20
7.......	γ MnOOH + (ε) Mn_3O_4	$1,48_0$	» »	160	20
8.......	γ MnOOH	$1,50_0$	Oxygène sec	106	20

Remarque : (ε) représente une faible quantité.

La composition du mélange varie en fonction des conditions de séchage. Dans le tableau I, nous indiquons le rapport O/Mn et la composition du mélange obtenu en fonction de ces conditions. Le composé de structure Mn_3O_4 hausmannite obtenu par oxydation de $Mn(OH)_2$, n'est donc stable que s'il est maintenu au dessiccateur sous vide à température ambiante. En présence d'oxygène il se transforme en manganite avec une vitesse qui croît avec la température, et l'humidité du milieu. Les oxydes préparés peuvent être comparés à ceux signalés par Feitknecht et Brunner [6].

TABLEAU II

Essais de séchage	O/Mn	Structure des rayons X	T (°C)
1	$1,87_0$	ρ MnO_2 + (ε) γ MnOOH	25
2	$1,87_0$	ρ MnO_2 + (ε) γ MnOOH	25
3	$1,55_0$	γ MnOOH	25
4	$1,55_5$	γ MnOOH	25
5	$1,72_0$	γ MnOOH	25
6	$1,70_0$	γ MnOOH + ρ MnO_2	25
7	$1,57_0$	γ MnOOH	25
8	$1,52_5$	γ MnOOH	25

Sur les différents mélanges obtenus après séchage, nous avons effectué des essais de traitement en milieu acide. Les conditions opératoires sont les suivantes : concentration en acide sulfurique = 2,33 M/l ou $d = 1,14$, température 25°C, excès en acide sulfurique 33 %, masse de sous-oxyde 3 g, temps de dismutation 3 h. Les résultats obtenus sont présentés au tableau II.

La détermination du rapport O/Mn et l'analyse par diffraction des rayons X montre que seule la phase Mn_3O_4 se transforme à température ambiante en MnO_2. La variété est ρ MnO_2 [7] dont la « réactivité électrochimique » est comparable [8] à celle de γ MnO_2.

Si nous augmentons la densité de l'acide jusqu'à $d = 1,17$, nous constatons que la manganite reste stable. Par contre à 70°C, même avec un acide de faible concentration (0,25 M/l), cette phase se transforme aussi en ρ MnO_2.

En opérant le traitement acide à 25°C du composé séché au dessiccateur et qui correspond essentiellement à Mn_3O_4 hausmannite, nous avons réussi à obtenir ρ MnO_2 avec un peu de manganite. Le rapport O/Mn du mélange est de 1,87. Dans des conditions comparables, à 30°C, on n'observe pratiquement, avec α Mn_2O_3 obtenue par voie thermique, aucune transformation [2].

Nous avons ainsi déjà pu préciser les mécanismes de transformation d'un sous-oxyde en une variété de bioxyde de manganèse dont la réactivité électrochimique et catalytique est très importante et démontre, que dans toute réaction chimique ou électrochimique dans laquelle intervient MnO_2, il est nécessaire de bien préciser la variété utilisée, car il est connu que la variété β MnO_2 ne possède pratiquement aucune de ces réactivités.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) J. Brenet, H. Purol et A. Nowacki, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1749.
(2) H. Purol, A. Nowacki et J. Brenet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 429.
(3) L. Balewski, J. Brenet et G. Coeffier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 172.
(4) G. Perrault, J. Brenet et G. Coeffier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1226.
(5) J. Brenet, G. Coeffier et J. P. Gabano, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2552.
(6) P. Brunner, *Thèse*, Berne, 1962.
(7) W. F. Nye, S. B. Lewin et H. H. Kedesdy, *Proc. Ann. Sources Conf.*, 13, 1959, p. 125.
(8) M. Beley, *Thèse* 3e *cycle*, Strasbourg, 1971.
(9) J. Brenet, Plis cachetés déposés à l'Académie des Sciences de Paris nos 12.847 (1951) et 13.408 (1955).
(10) J. Brenet, Brevets français nos 1.306.706 (1961) et 1.525.333 (1967).

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
Université Louis Pasteur,
4, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

ÉLECTROCHIMIE IONIQUE. — *Chaleurs de protonation de la pipérazine et certains dérivés en milieu eau-éthanol.* Note (*) de MM. **Guy Berthon**, **Octav Enea** et **Kouassi Houngbossa**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'extension au solvant eau-éthanol à 52 % en poids (dans lequel plus de systèmes sont suffisamment solubles) de précédentes déterminations, en milieu aqueux, des constantes de protonation de la pipérazine et certains dérivés (I) permet de discuter l'influence de ses groupements substituants sur la fonction basique de la molécule mère.

Un précédent travail [1] a rendu compte de déterminations potentiométriques, en milieu aqueux, des constantes successives de protonation

$$(1) \qquad K_n = \frac{[AH_n^{+n}]}{[AH_{(n-1)}^{+(n-1)}][H^+]}$$

de diverses réactions de la pipérazine et ses dérivés, de type

$$(2) \qquad AH_{(n-1)}^{+(n-1)} + H^+ \rightleftharpoons AH_n^{+n} \qquad (n = 1, 2),$$

ainsi que des déterminations calorimétriques directes de leurs enthalpies respectives, d'où ont été déduites les entropies correspondantes, en présence d'un excès d'électrolyte support consistant en nitrate de potassium de molarité 0,1 mol.dm^{-3}.

L'extension de telles mesures à un solvant eau-éthanol (52 % pondéral), dans lequel plus de dérivés sont suffisamment solubles, permet de mieux comprendre comment influent les groupements substituants sur la fonction basique de la molécule mère.

Ainsi, outre la pipérazine (I), nous étudierons ici la 2-méthylpipérazine (II), la 2-méthyl-1 métatolylpipérazine (III), la 2-méthyl-1 paratolylpipérazine (IV) et la 1-(paraméthoxyphényl)-2 méthylpipérazine (V). Les repères de pH utilisent un tampon de Bates [2] approprié au solvant considéré ($pH_S = 5{,}40$) et l'enthalpie de protonation de l'ion hydroxyle, intervenant dans nos calculs, y est posée égale à $-$ 11,3 kcal.mol^{-1} [3].

Résultats. — Le tableau I résume les valeurs ainsi obtenues, avec des précisions de $\pm$ 0,05 kcal.mol^{-1} pour les enthalpies libres, $\pm$ 0,3 kcal.mol^{-1} pour les enthalpies, $\pm$ 1 cal.deg^{-1}.mol^{-1} pour les entropies. Comme en milieu aqueux [1], on peut encore remarquer ici que seules la pipérazine et la 2-méthylpipérazine engendrent des diacides conjugués, ce qu'exclut la substitution sur un atome d'azote de la molécule mère par un groupement phényle.

TABLEAU I

Fonctions thermodynamiques standard de protonation de la pipérazine et divers dérivés

(Solvant : eau-éthanol, 52 % pondéralement; force ionique : KNO_3, 0,1 mol-dm^{-3}; $\theta = 25^{\circ}C$)

Molécule	$-\Delta G_1^0$ (kcal.mol^{-1})	$-\Delta G_2^0$ (kcal.mol^{-1})	$-\Delta H_1^0$ (kcal.mol^{-1})
Pip	12,60	7,10	10,5
2-m.pip	12,22	6,98	10,4
2-m.-1 métatolylpip	11,12	–	8,8
2-m.-1 paratolylpip	11,17	–	8,1
1-(paraméthoxy-phényl)-2-m.pip.	11,23	–	8,4

Molécule	$-\Delta H_2^0$ (kcal.mol^{-1})	ΔS_1^0 (cal.deg^{-1}.mol^{-1})	ΔS_2^0 (cal.deg^{-1}.mol^{-1})
Pip	7,0	7,0	0
2-m.pip	6,4	6,1	1,9
2-m.-1 métatolylpip	–	7,8	–
2-m.-1 paratolylpip	–	10,0	–
1-(paraméthoxy-phényl)-2-m.pip.	–	9,5	–

Il est par ailleurs intéressant de distinguer, dans la première protonation (génération de l'ion amphotère), les contributions respectivement intérieures et extérieures [4], en adoptant les notations d'Avedikian [5], soit :

$$\text{Pip} + H^+ \xrightarrow{\Delta H', \Delta S'} \text{Pip } H^+,$$

$$\text{R.Pip} + H^+ \xrightarrow{\Delta H'' \ \Delta S''} \text{R.Pip } H^+,$$

$$\text{R.Pip} + \text{Pip } H^+ \xrightarrow{\delta\Delta H, \delta\Delta S} \text{R.Pip } H^+ + \text{Pip},$$

avec

$$\delta\Delta H = \Delta H'' - \Delta H' = \delta\Delta H_{int} + \delta\Delta H_{ext}$$

et

$$\delta\Delta S = \Delta S'' - \Delta S' = \delta\Delta S_{int} + \delta\Delta S_{ext}.$$

Au moyen des approximations [(6), (7), (8)], $\delta\Delta S \approx \delta\Delta S_{ext}$ et $\delta\Delta H_{ext} = \beta\,\delta\Delta S_{ext}$, la température empirique β étant *a priori* évaluée à 280 K [(9), (10)], il est dès lors possible d'obtenir, à des constantes respectives k_2, k_1 près (5), $\Delta H''_{ext}$, $\Delta H''_{int}$ et $\Delta S''_{ext}$. Le tableau II rassemble les valeurs ainsi trouvées.

DISCUSSION. — L'enthalpie de génération de l'ion (2-m.pip.H^+) est légèrement plus grande que celle de l'ion (pip.H^+), ce qui dénote une liaison un peu moins solide [résultat assez comparable à celui obtenu en milieu aqueux (1)]. D'autre part, la variation d'entropie est plus faible

que celle due à la réaction de référence, signe d'une « rigidité » relative de (2-m.pip.H^+) supérieure à celle de (pip. H^+). L'influence du solvant alcoolique apparaît donc ici contraire à celle de l'eau, ce que dénote clairement le tableau I, lorsque l'on confronte les grandeurs qu'il contient à leurs analogues en milieu aqueux [1].

TABLEAU II

Contributions extérieures et intérieures aux fonctions thermodynamiques de première protonation de la pipérazine et certains dérivés ($\theta = 25°C$)

Molécule	ΔS_1^0 (cal.deg^{-1}.mol^{-1})	$\delta\Delta H_1^0$ (kcal.mol^{-1})	$\delta\Delta S_1^0$ (cal.deg^{-1}.mol^{-1})
Pip	7,0	0,0	0,0
2-m.pip	6,1	0,1	—0,9
2-m.-1 métatolylpip	7,8	1,7	0,8
2-m.-1 paratolylpip	10,0	2,4	3,0
1-(paraméthoxy-phényl)-2-m.pip.	9,5	2,1	2,5

Molécule	$\Delta S_{1\,ext}^0$ (cal.deg^{-1}.mol^{-1})	$\Delta H_{1\,int}^0$ (kcal.mol^{-1})	$\Delta H_{1\,ext}^0$ (kcal.mol^{-1})
Pip	k_1	k_2	$-10,5 - k_2$
2-m.pip	$-0,9 + k_1$	$0,35 + k_2$	$-10,75 - k_2$
2-m.-1 métatolylpip	$0,8 + k_1$	$1,48 + k_2$	$-10,28 - k_2$
2-m.-1 paratolylpip	$3,0 + k_1$	$1,56 + k_2$	$-9,66 - k_2$
1-(paraméthoxy-phényl)-2-m.pip.	$2,5 + k_1$	$1,40 + k_2$	$-9,80 - k_2$

La variation uniforme des termes entropique et enthalpique relatifs à l'ion (2-m.pip.H^+) explique dès lors sa stabilité moindre.

Comparons maintenant l'ionisation des 2-m.-1 métatolyl et 2-m.-1 paratolyl-pipérazines :

L'effet inductif du groupement méthyle situé en position para, qui repousse les électrons vers l'azote 1, est plus sensible qu'en position méta; pour l'état mésomère

N ↔ N^+

ceci devrait *a priori* contrarier la forme extrême quinoïdique de la molécule (IV).

On observe ici cependant une enthalpie intérieure de formation de l'ion (2-m.-1 paratolylpip.H^+) légèrement supérieure à celle de l'ion (2-m.-1 métatolylpip.H^+), mais leurs valeurs trop voisines n'autorisent pas à considérer leur différence comme significative, compte tenu de la précision des mesures. Par contre, l'intervention du groupement méthyle

en position para dans la solvatation des espèces intéressées est nettement plus importante que celle du méthyle en position méta : les interactions des deux espèces avec le solvant ont donc lieu au profit d'une meilleure stabilité de l'acide conjugué de la molécule (IV) (entropie extérieure plus élevée).

Par rapport à la pipérazine (et à la 2-m.pip.) d'autre part, il est clair que l'ionisation des deux molécules (III) et (IV) est moins facile, tant du point de vue intérieur que du point de vue extérieur, c'est-à-dire des interactions avec le solvant.

Examinons enfin le cas de la molécule (V) : il semble que la présence en position para d'un atome d'oxygène dont les deux doublets libres participent au mouvement dû à la délocalisation des électrons π autour du groupement phényle, doive *a priori* renforcer la possibilité de liaison $N-H^+$ contractée. Effectivement, parmi les molécules (III), (IV) et (V), c'est bien l'enthalpie intérieure d'ionisation de la dernière qui est la plus basse, signe de l'effet inductif le plus favorable à la réaction. Comme en outre l'interaction avec le solvant de l'ion correspondant est sensiblement équivalente à celle de l'ion (2-m.-1 paratolylpip.H^+), il s'ensuit que l'acide conjugué (1-[paraméthoxyphényl] 2-m.pip.H^+) est effectivement le plus stable des trois.

Quant à la *deuxième ionisation* de la 2-m. pipérazine, comparée à celle de la molécule mère, deux remarques s'y rattachent : de même que pour la première ionisation, la présence du groupement méthyle tend à diminuer la solidité de la fixation de H^+ à N; par contre, l'influence du solvant va dans le sens d'une plus grande « liberté » pour la molécule (II), ce qui peut compenser le précédent effet et dès lors expliquer les stabilités somme toute peu différentes des deux diacides conjugués.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) O. Enea, K. Houngbossa et G. Berthon, *Electrochim. Acta* (sous presse).
(2) R. G. Bates, *Determination of pH : theory and practice*, J. Wiley and Sons, New York, 1964.
(3) G. L. Bertrand, F. J. Millero, C. Wu et L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, 70 (3), 1966, p. 699-705.
(4) J. W. Larson et L. G. Hepler dans *Solute-solvent interactions*, J. F. Coetzee et C. D. Ritchie éd. Marcel Dekker, New York et Londres, 1969, p. 31.
(5) L. Avedikian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1966, p. 2570 et 1, 1967, p. 254.
(6) K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2365.
(7) L. G. Hepler et W. F. O'Hara, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 811.
(8) M. G. Evans et M. Polyani, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 1333.
(9) R. F. Brown, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3015.
(10) R. F. Brown et H. C. Newson, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3010.

*Laboratoire de Thermodynamique chimique
et Électrochimie de l'Université,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers,
Vienne.*

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude des ruptures de faciès ductile.* Note (*) de MM. **Blazej Stéfan**, **Maurice Leroy** et **Milan Slesar**, transmise par M. Louis Néel.

Sous l'action de contraintes triaxiales en traction statique, le fer de zone fondue peut représenter des cupules qui s'amorcent, à partir de fissures, par clivage. Pour l'aluminium et le cuivre, l'aspect des cupules dépend de l'état de contrainte.

Les mécanismes de la rupture à faciès ductile des métaux, ont fait l'objet de nombreux travaux, mais quelques points n'ont pu être résolus, notamment, on n'a pu savoir si la rupture à faciès ductile peut ou non se produire sans l'intervention des inclusions [1]. Quelques auteurs, tel que Mc Lean [2], supposent que la formation de trous peut être due à des mécanismes, basés sur des réactions entre dislocations analogues à celles accompagnant la rupture fragile, mais ces mécanismes n'ont pas été expérimentalement confirmés.

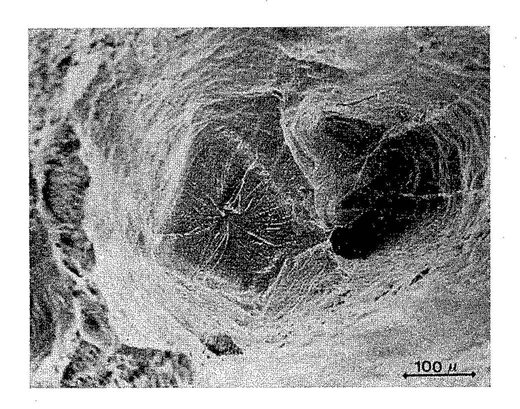


Fig. 1. — Faciès fragile au fond de la cupule dans du fer de zone fondue.

Nous avons donc tractionné à l'ambiante des éprouvettes cylindriques, avec et sans entaille, de matériaux de puretés diverses, afin d'obtenir un état de contrainte uniaxial et triaxial. Les métaux utilisés sont le fer de zone fondue (striction : 90 %), le cuivre de pureté 5 N (striction : 96 %), le cuivre de pureté 4 N et industriel, l'aluminium de pureté 5 N (striction : 96,5 %), l'aluminium de pureté 3 N et industriel. Les examens des ruptures sont effectués sur coupes micrographiques et par microfractographie par microscope à balayage.

RÉSULTATS. — Dans le cas du fer de zone fondue en contraintes triaxiales, trois morphologies de la rupture existent :

a. ruptures avec uniquement de petites cupules de dimension voisine de 10 μ;

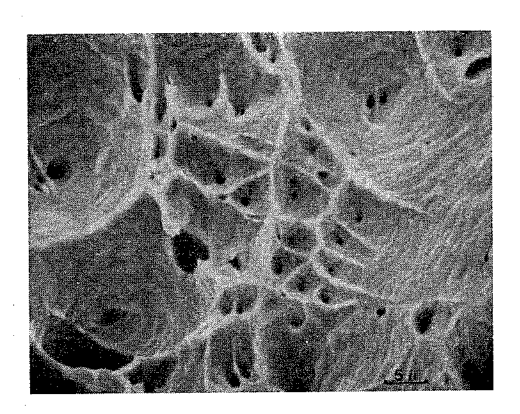


Fig. 2. — Cupules avec trou central dans du cuivre de pureté 5 N.

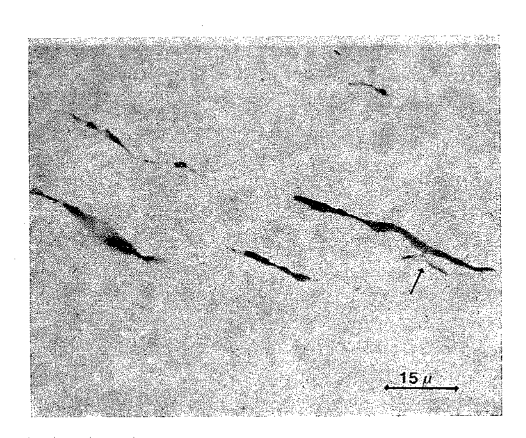


Fig. 3. — Fissures au voisinage de la rupture dans du cuivre industriel (coupe micrographique).

b. ruptures avec uniquement des cupules de l'ordre d'une centaine de microns;

c. ruptures avec des cupules de types (*a*) et (*b*).

Pour le cas (*a*), les cupules sont dues aux micro inclusions présentes dans le fer de zone fondue. Pour les cas (*b*) et (*c*), on montre que les grandes cupules peuvent se former, à partir des fissures, par clivage. En effet,

au fond des cupules, la présence de rivières dénote un faciès fragile (*fig.* 1). Les rivières rayonnent à partir d'un point d'amorçage au centre de la zone fragile.

Dans le cas du cuivre et de l'aluminium en contrainte uniaxiale, l'aspect microfractographique est semblable pour les différents états de pureté.

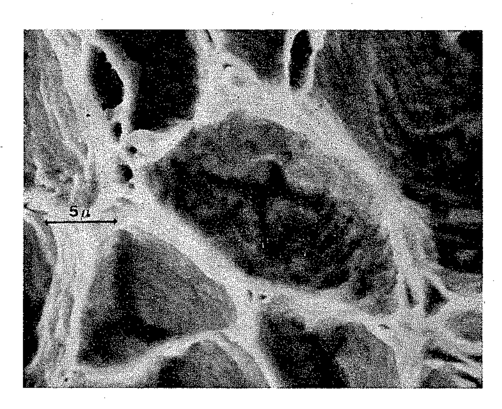


Fig. 4. — Relief géométrique au fond de la cupule dans du cuivre de pureté 4 N.

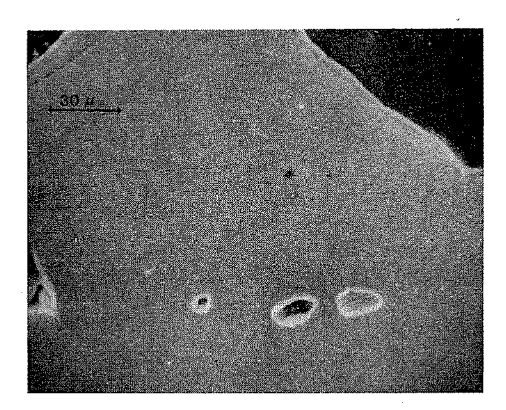


Fig. 5. — Trous ellipsoïdaux d'axe principal perpendiculaire à l'axe de traction dans du cuivre de pureté 4 N (coupe micrographique).

La forme des cupules est différente de celle du fer; elles sont, en effet, plus profondes, avec un trou central (*fig.* 2). L'observation sur coupes micrographiques au voisinage de la rupture, montre que les fissures génératrices des cupules sont longues et étroites, et n'ont pas la forme ellipsoïdale (*fig.* 3). La formation des cupules est due à une striction interne des pédoncules séparant les fissures, localisée en certains endroits de ces fissures, d'où l'apparition de trous au fond des cupules.

Dans le cas d'éprouvettes de cuivre et d'aluminium, avec entaille, la forme des cupules est particulière. En effet, les trous dus aux fissures n'existent plus d'une manière générale, comme dans le cas de contraintes uniaxiales, et, au fond des cupules, on observe un relief géométrique particulier, caractérisé, soit par des étoiles à trois ou plusieurs branches, soit par des segments de droite, soit par des triangles, etc.

La figure 4 montre un exemple d'étoile à quatre branches, au fond des cupules, dans le cas du cuivre de pureté 4 N. Au fond de ce relief géométrique, on peut observer des inclusions. Sur les coupes micrographiques, dans la région voisine de l'axe de l'éprouvette, on n'observe plus les fissures longitudinales, mais des trous ellipsoïdaux, d'axe principal perpendiculaire à la direction de traction (*fig.* 5).

CONCLUSIONS. — On a montré que, dans certains conditions, des cupules peuvent se former, à partir de fissures, par clivage, en particulier, selon la figure 1, dans le cas d'éprouvettes de fer de zone fondue, avec entaille, soumises à une traction statique à l'ambiante. La rupture à faciès ductile peut donc être due aux dislocations, sans que les inclusions jouent un rôle principal.

Dans le cas d'éprouvettes de cuivre et d'aluminium, la rupture ductile, sans entaille, est caractérisée par la présence de cupules profondes, avec trou central (*fig.* 2), dues à la rupture par striction de pédoncules, séparant de longues fissures non ellipsoïdales (*fig.* 3).

Les contraintes triaxiales favorisent la formation de fissures à partir d'inclusions. Les fissures se développent surtout perpendiculairement à l'axe de traction et en forme de trous ellipsoïdaux (*fig.* 5). Le fond des cupules présente un relief géométrique.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) J. PLATEAU et G. HENRY, *Rupture de faciès ductile*, I.R.S.I.D., 1970.

(2) D. MC LEAN, *Mechanical properties of Metals*, New York, London, Sidney, Willey, 1965.

B. S. et M. S. :
École Supérieure Technique, Kosice, Tchécoslovaquie;
B. S. et M. L. :
École Nationale Supérieure de Mécanique, 44-Nantes, Loire-Atlantique.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination de la constante de dissociation des polyacides par potentiométrie.* Note (*) de

Mme Marguerite Rinaudo, MM. Bernard Loiseleur et Michel Milas, présentée par M. Georges Champetier.

Dans ce travail, nous rappelons le principe de la détermination du pK_0 des groupes fonctionnels des polyacides; nous adoptons le modèle de Katchalsky et coll. qui permet de déduire les variations du pK apparent avec la densité de charge du polyion; nous calculons les courbes théoriques Δ pK(α) pour les carboxyméthylcelluloses à $\overline{DS}$ et concentrations variables, et nous montrons que, si on tient compte de l'autodissociation des polyacides, les courbes expérimentales sont en parfait accord avec les valeurs théoriques. Nous déduisons le pK intrinsèque des CMC égal à $3 \pm 0,2$.

On sait que la constante de dissociation apparente K_a d'un polyacide diminue lorsque la densité de charge effective du polyion augmente; on définit une constante de dissociation intrinséque K_0 à charge nulle. Les courbes de neutralisation sont généralement discutées à l'aide de l'équation modifiée de Henderson-Hasselbach ([1]) ou de la connaissance du potentiel électrostatique de surface ψ (a) du polyion ([2]); il est évident que ce type de traitement ne prévoit pas les interactions entre sites voisins sur la chaîne ([3]). Récemment, Mandel ([4]) a proposé une méthode de calcul basée sur un modèle mathématique polynomial pour la détermination du pK_0. La détermination expérimentale de la constante intrinsèque est délicate en raison de l'autodissociation du polyacide qui rend hasardeuse l'extrapolation à charge nulle ; de plus, l'addition d'électrolyte ne permet pas toujours d'annuler tous les effets de charge.

Nous avons précédemment proposé un processus de double extrapolation à force ionique et degré d'ionisation nuls qui donne pour le pK_0 des CMC de $\overline{DS} = 1$ la valeur de 3,7; cette valeur varie peu avec le $\overline{DS}$, ce qui revient à dire que les interactions locales sur la chaîne peuvent être correctement éliminées dans le cas des CMC ([5]).

Dans ce travail, nous avons repris le calcul du Δ pK (α) pour les CMC à partir d'un modèle cylindrique analogue à celui de Lifson et Katchalsky ([6]); tous les résultats donnés ont été obtenus en absence de sels neutres.

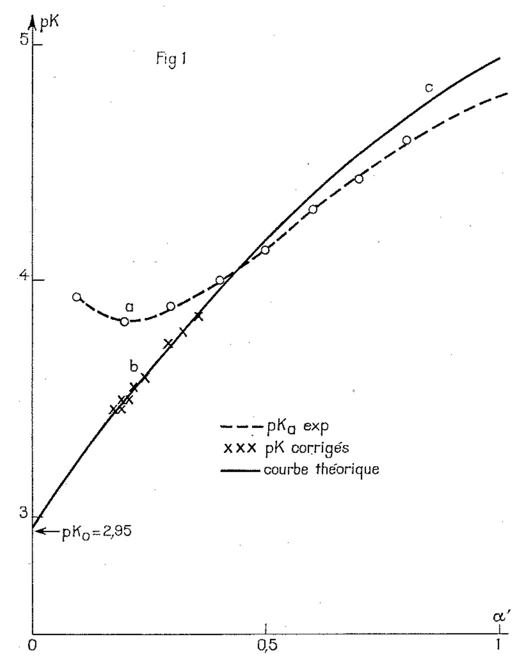
Rappel théorique. — La dissociation d'un polyacide fait intervenir le changement d'énergie libre standard ΔG_0 du processus élémentaire et un travail supplémentaire ΔG_{el} contre les forces électrostatiques créées par le polyion. Le pK apparent est donné par la relation classique

$$pK_a = pK_0 + \frac{0,434\,\Delta G_{el}}{RT} = pK_0 + \Delta pK\,(\alpha), \qquad (1)$$

avec $pK_0 = 0{,}434\ \Delta G_0/RT$, α le degré d'ionisation et

$$pK_a = pH + \log\frac{1-\alpha}{\alpha}.$$

Nous avons précédemment établi la forme analytique de la fonction $\varepsilon\Delta\psi(a)/kT$ dans laquelle $\Delta\psi(a)$ est la différence de potentiel entre l'origine des potentiels et a le rayon minimal d'approche [7]. L'expression analytique



Variation du pK en cours de neutralisation d'une solution de CMC-H ($c = 9{,}2.10^{-3}$ N; $\overline{DS} = 1$).

dépend de la valeur du paramètre de charge λ; pour les densités de charge élevées ($\lambda > \lambda_0$), on peut écrire, si β est une constante d'intégration :

(2) $$\frac{\varepsilon\Delta\psi(a)}{kT} = \ln\left\{\frac{a^2}{R^2}\frac{1+|\beta|^2}{|\beta|^2+(\lambda-1)^2}\right\}.$$

Le polyacide est caractérisé par le pK_0 de la fonction et par le terme ΔG_{el}, travail électrique nécessaire pour faire passer un ion H^+ de la position a à l'infini [8]; on peut écrire l'énergie libre électrostatique du polyacide au degré d'ionisation α sous la forme

(3) $$\frac{G_{el}(\alpha)}{\nu} = 2{,}3\ RT\int_0^\alpha \Delta pK\, d\alpha = RT\int_0^\alpha \frac{\varepsilon\Delta\psi(a)}{kT}\, d\alpha,$$

avec ν le nombre de sites ioniques sur le polyion; ceci revient à dire qu'elle est donnée par l'aire sous la courbe Δ pK (α) ou par l'intégrale calculable dès que l'on connait la fonction $\varepsilon \Delta\psi (a)$ pour α variable.

Résultats expérimentaux. — A. *Influence de la concentration.* — Sur un produit de $\overline{\mathrm{DS}} = 1$, nous avons étudié les variations du pK_a en fonction du taux de neutralisation α' à partir des courbes de dosage potentiométrique. Nous donnons un exemple sur la figure 1; d'autre part, nous avons calculé

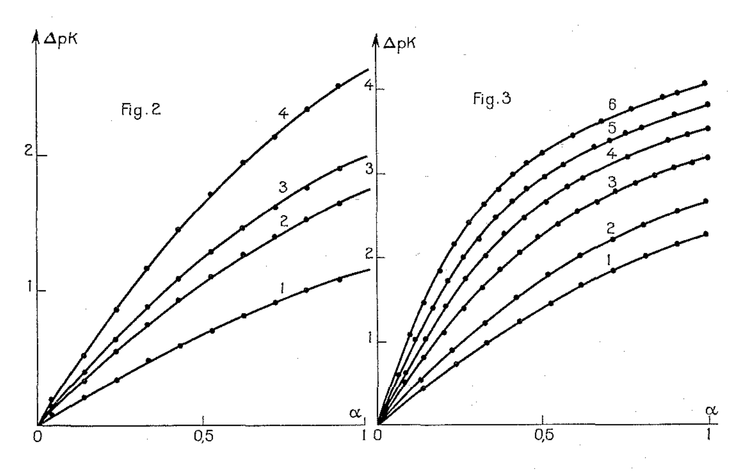


Fig. 2. — Valeurs théoriques de Δ pK (α) pour une CMC $\overline{\mathrm{DS}} = 1$ à concentrations variables :
1 : 9,2.10^{-2} N; 2 : 1,84.10^{-2} N; 3 : 9,2.10^{-3} N; 4 : 1,84.10^{-3} N.

Fig. 3. — Valeurs théoriques de Δ pK (α) pour les CMC à $\overline{\mathrm{DS}}$ variables ($c = 5.10^{-3}$ N) :
1 : $\overline{\mathrm{DS}} = 1$; 2 : $\overline{\mathrm{DS}} = 1{,}25$; 3 : $\overline{\mathrm{DS}} = 1{,}7$; 4 : $\overline{\mathrm{DS}} = 2{,}1$;
5 : $\overline{\mathrm{DS}} = 2{,}49$; 6 : $\overline{\mathrm{DS}} = 2{,}9$.

les courbes théoriques $\Delta \mathrm{pK}(\alpha) = \varepsilon \Delta\psi (a)/k\mathrm{T}$ (*fig.* 2). Pour α' faible, il convient de tenir compte de la charge nette de polyion donnée par $\alpha_{\mathrm{tot}} = \alpha' + \alpha_{\mathrm{H^+}}$ et due à deux phénomènes simultanés. Nous faisons figurer (*fig.* 1*c*) la courbe théorique qui se superpose avec la courbe expérimentale corrigée pour $\alpha' < 0{,}35$ et qui permet de déduire la valeur du pK_0. Pour $\alpha' > 0{,}35$, il y a dissociation des courbes théoriques et expérimentales et parallèlement apparition d'une sélectivité ionique; ce phénomène pourrait avoir son origine dans la diminution de la charge nette du polyion par formation de paire d'ions [10]. C'est la raison pour laquelle il convient de procéder à cette étude en présence d'un ion non spécifique comme l'ion TEA^+ ou Cs^+ [9]. Les résultats sont consignés dans le tableau,

Les valeurs de G_{el}/ν ont été calculées en approchant par des modèles polynomiaux les courbes théoriques (*fig.* 2) que l'on intègre ensuite. Le pK_0 est quasi constant et égal à $3 \pm 0,2$; il correspond bien ici à la charge nulle du polyion.

B. *Influence du* $\overline{DS}$. — La même étude a été faite sur les différents produits; nous donnons à la figure 3 les courbes théoriques et dans le tableau les caractéristiques obtenues; quel que soit le $\overline{DS}$, le pK_0 est égal à $3 \pm 0,2$.

TABLEAU

Valeurs du pK_0 et de l'énergie libre électrostatique G_{el}/ν pour les CMC à $\overline{DS}$ et concentrations variables.

CMC, $\overline{DS} = 1$ (conc. équiv.$.l^{-1}$)	pK_0	G_{el}/ν (cal/site)	$\overline{DS}$	pK_0	G_{el}/ν (cal/site)
$9,2.10^{-2}$	3,15	869	1	3	1 775
$1,84.10^{-2}$	3,08	1358	1,25	3,20	2 163
$9,2.10^{-3}$	2,95	1578	1,7	2,84	2 760
5.10^{-3}	3	1775	2.1	2,78	3 200
$1,84.10^{-3}$	2,82	2105	2,49	2,96	3 554
			2,9	2,56	3 902

Nous pouvons conclure de ce travail que, pour les polyacides CMC, la correction de champ électrostatique telle qu'elle a été proposée par Katchalsky et coll. [2] rend bien compte des variations de la constante de dissociation apparente, et que par voie de conséquence elle permet la détermination du pK intrinsèque. Quels que soient le $\overline{DS}$ et la concentration, le pK_0 des fonctions carboxyle des CMC est égal à $3 \pm 0,2$.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) H. KAWABE et M. YANAGITA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1970, p. 2706.
(2) A. KATCHALSKY et Z. ALEXANDROWICZ, *J. Polym. Sci.*, A_1, 1963, p. 3231.
(3) R. A. MARCUS, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 621.
(4) M. MANDEL, *European Polym. J.*, 6, 1970, p. 807.
(5) M. RINAUDO, *Thèse*, Grenoble, 1966.
(6) S. LIFSON et A. KATCHALSKY, *J. Polym. Sci.*, 13, 1953, p. 43.
(7) M. RINAUDO et B. LOISELEUR, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 882.
(8) M. NAGASAWA, *Preprint IUPAC Symposium on Macromolecules*, septembre 1970, Leiden (Hollande).
(9) R. ZANA, C. TONDRE, M. RINAUDO et M. MILAS, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1258.
(10) F. E. HARRIS et S. A. RICE, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 725.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
Domaine Universitaire,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par analyse thermique différentielle des interactions polymère-solvant dans un plastisol à base de chlorure de polyvinyle.* Note (*) de MM. **Yves Bourgeois** et **Bruno Jasse**, présentée par M. Georges Champetier.

Le caractère endo ou exothermique des phénomènes observés pendant le chauffage de plastisols à base de chlorure de polyvinyle est mis en évidence par analyse thermique différentielle. Deux types de comportement sont observés. Le premier système, caractéristique des phtalates de di-éthyl-hexyle et de di-isononyle présente un léger exotherme d'absorption dans la zone de transition du polymère, suivi d'un faible endotherme de dissolution. Le deuxième, à base de sebaçate de dibutyle ou de phtalate de dibutyle montre par contre un fort exotherme d'absorption avant la zone de transition du polymère, la dissolution n'étant décelable que par un changement de capacité calorifique. Le vieillissement des plastisols à température ambiante n'a aucune influence sur les phénomènes observés.

Le chlorure de vinyle est polymérisé industriellement par les procédés en masse, en suspension ou en émulsion. Chaque méthode conduit à un polymère dont la microstructure dépend du mode de polymérisation. Étudiée en microscopie électronique ([1]) cette structure est soit acellulaire (émulsion et masse), soit cellulaire (suspension). De ces trois types de polymères, seul celui obtenu par le procédé en émulsion forme des pâtes de viscosité plus ou moins élevées par mélange à froid avec un plastifiant. Ces pâtes, appelées plastisols, présentent certains avantages technologiques, dans les procédés d'enduction par exemple.

Dans un précédent mémoire ([2]) nous avons étudié par viscosimétrie la dissolution du chlorure de polyvinyle dans les plastifiants, et montré que la température de dissolution ne dépend, en première approximation, que de l'indice de viscosité du polymère et non de son mode de préparation. Par contre, la température de gonflement, qui se situe, dans le cas du phtalate de di-éthyl-hexyle et pour les polymères préparés par polymérisation en masse et en suspension, dans la zone de transition vitreuse du polymère, est nettement plus basse et moins bien définie pour ceux préparés en émulsion.

L'analyse thermique différentielle permet d'aborder ce problème sous un angle différent, en mettant en évidence les phénomènes thermiques qui accompagnent gonflement et dissolution. Nous avons déjà utilisé cette méthode dans le cas d'un chlorure de polyvinyle préparé par polymérisation en suspension ([3]).

La formation de plastisols présente l'avantage de pouvoir opérer sur une grande gamme de concentration, tout en ayant un système homogène, et de se rapprocher ainsi des conditions de la mise en œuvre pratique. Les essais ont été effectués pour des rapports polymère-plastifiant en poids de 1-3, 1-1 et 2-1. Plus la concentration relative en polymère dans le plastisol est élevée et plus les effets thermiques observés sont importants,

mais aucune modification de comportement et des températures caractéristiques n'est décelable.

Le polymère choisi est un produit industriel de la Société « Péchiney-Saint-Gobain », d'indice de viscosité 1,6 (type PE 1610). Son comportement en fonction de la température est étudié en présence de quatre plastifiants usuels, à différentes concentrations. Ces derniers, les phtalates de dibutyle, di-éthyl-hexyle et di-isononyle et le sebaçate de dibutyle sont des produits industriels de la Société « Melle-Bezons ».

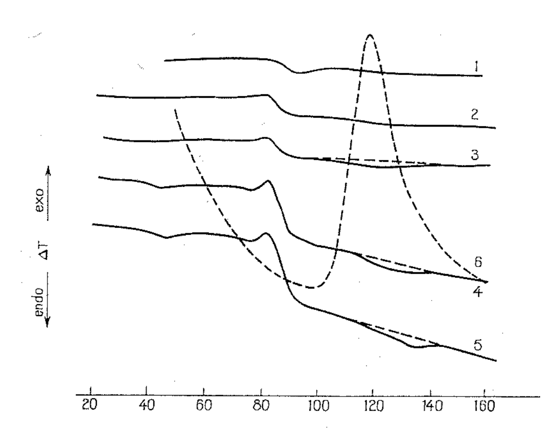


Fig. 1. — Système PVC-phtalate de di-éthyl-hexyle.
1, PVC seul; 2, mélange PVC-plastifiant 1-3; 3, plastisol PVC-plastifiant 1-3;
4, plastisol PVC-plastifiant 1-1; 5, plastisol PVC-plastifiant 2-1;
6, courbe viscosimétrique.

La figure 1 illustre les résultats obtenus avec le phtalate de di-éthyl-hexyle.

Au voisinage de 50°C, il se produit un faible endotherme qui correspond au moment où la courbe viscosimétrique du mélange s'écarte de celle du plastifiant pur. Cet effet est progressif et correspond à une zone où la fluidité du plastifiant devient élevée. Le phénomène observé peut être attribué à un début de pénétration du plastifiant dans les grains de polymère qui se traduit par une légère augmentation de viscosité. Dans la zone de transition apparaît un exotherme qui traduit une absorption importante du plastifiant, facilitée par l'accroissement de la mobilité des chaînes dans les parties amorphes. Par contre, l'étendue de la zone de transition n'est pas modifiée et la viscosité du système reste faible, ce qui implique un gonflement modéré des grains de polymère.

Ce gonflement par contre devient très important dans le stade suivant qui se traduit sur le thermogramme par un effet légèrement endothermique. La température de dissolution définie comme la fin de la zone endotherme

ne correspond pas au maximum de la courbe de viscosité mais à une température plus élevée difficile à déterminer avec précision. Le phtalate de di-isononyle présente le même comportement.

La figure 2 illustre les résultats obtenus avec le sebaçate de dibutyle. Nous observons avec ce plastifiant un important exotherme avant la zone de transition du polymère pur. Aucun accident sur la courbe viscosimétrique ne traduit ce phénomène et il est plausible de supposer que le plastifiant pénètre considérablement dans les parties amorphes, sans pour

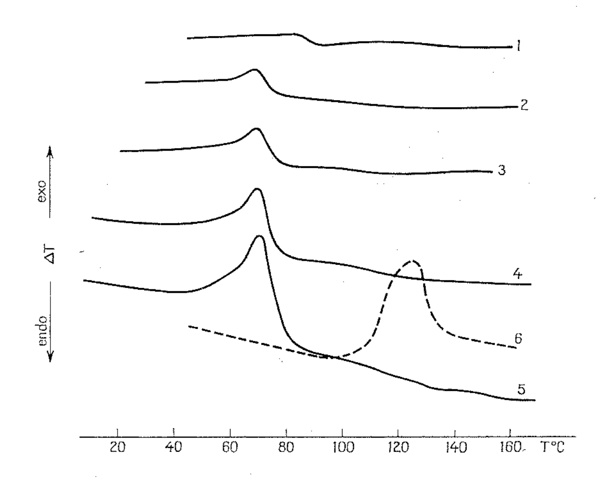


Fig. 2. — Système PVC-Sebaçate de dibutyle.

1, PVC seul; 2, mélange PVC-plastifiant 1-3; 3, plastisol PVC-plastifiant 1-3; 4, plastisol PVC-plastifiant 1-1; 5, plastisol PVC-plastifiant 2-1; 6, courbe viscosimétrique.

autant provoquer une dissociation suffisante pour obtenir un fort gonflement des grains de polymère, tout en facilitant parallèlement les mouvements des chaînes macromoléculaires, ce qui abaisse la zone de transition vitreuse, qui de ce fait succède immédiatement à l'exotherme.

Le gonflement se produit dans une phase ultérieure par destruction des éléments cristallins assurant la cohésion et n'est décelé en analyse thermique que par un changement de la capacité calorifique du système étudié. Le phtalate de dibutyle présente le même type de comportement.

Wallace, Kozak et Noël [4] dans le cas d'un chlorure de polyvinyle préparé par polymérisation en suspension ont observé des exothermes analogues dans la zone de transition vitreuse du polymère, avec le phtalate de di-éthyl-hexyle.

Des essais de vieillissement prolongé des plastisols étudiés n'ont pas montré de modifications des thermogrammes, ce qui implique que la

formation d'une pâte avec ce type de polymère est due principalement à des interactions purement physiques plutôt que physicochimiques.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil « Du Pont » 900 équipé d'une cellule de mesure type DSC, la nacelle de référence étant vide et la vitesse de chauffage de 10°C/mn.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) R. Tregan, A. Bonnemayre et R. Tertian, *5th International Congress for electron microscopy*, BB 10, 1962.

(2) B. Jasse, *Revue générale du Caoutchouc et des plastiques « Plastiques »*, 5, n° 6, 1968, p. 393.

(3) B. Jasse, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 491.

(4) J. R. Wallace, P. J. Kozak et F. Noel, *S. P. E. Journal*, 26, n° 7, 1970, p. 43.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S. n° 24,
École Supérieure
de Physique et de Chimie de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris,* 5e
et
Service Recherche
de la Société Melle-Bezons,
12, *rue des Gardinoux,*
93-*Aubervilliers,*
Seine-Saint-Denis.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Analyse cryométrique de la structure des solutions de fluosels dans un solvant oxygéné (fluosilicate + métaborate).* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce travail, qui doit être considéré comme un exemple très généralisable d'une méthode d'analyse cryométrique, a pour but d'élucider la nature des particules qui se forment lors de la réaction chimique accompagnant la dissolution de certains fluosels dans un métaborate, réaction démontrée par les différences d'allures des courbes cryométriques de ces fluosels, différences fonction de la nature du solvant : courbes décroissantes dans un halogénure alcalin ([1]), mais pratiquement horizontales dans un métaborate ([2]).

Cette recherche s'effectue en deux stades ([3]) :

A. Étude de la réaction chimique « de base » s'effectuant entre $(BO_2)^-$ et l'atome central du fluosel détectés seuls dans un solvant fluoré (ici FK) (ce sont alors les seules particules dissoutes étrangères au solvant).

B. Étude de la solvatation, par les ions fluor, des particules formées précédemment, révélée par une étude dans un solvant non fluoré (BrK).

C. Cette recherche repose sur l'hypothèse suivant laquelle *en milieu hautement dilué*, l'influence des fonctions d'excès des solutions régulières est très faible, de telle sorte que le regroupement particulaire suivant Arrhenius est observé pratiquement seul.

A. Détermination de la réaction de base (*Étude dans FK*). — Elle peut se réaliser suivant trois possibilités

$$(a_1)\quad (BO_2)^- + Si^{4+} \rightarrow (BO_2)^- + Si^{4+},$$
$$(b_1)\quad (BO_2)^- + Si^{4+} \rightarrow (BO)^+ + (SiO)^{2+},$$
$$(c_1)\quad (BO_2)^- + Si^{4+} \rightarrow B^{3+} + (SiO_2)^0$$

Le mélange en étude donne aux molarités envisagées un nombre ν de particules égal à 2. Ceci élimine la réaction (c_1), car SiO_2 donne une syncristallisation [([5]), ([6])] ($\nu_{SiO_2} = 0,6$). Nous aurions donc dû trouver au maximum $\nu = 1 + 0,6$. D'autre part (a_1) n'est pas possible, car une réaction n'eût pu alors s'effectuer que si $(BO_2)^-$ capte des ions autres que Si^{4+} (ici des ions F^-), ce qui n'est pas.

Le schéma (b_1) est donc le seul valable.

La généralisation des réactions de ce type nous a conduits à étudier les systèmes

$$(b_2)\quad 2\,(BO_2)^- + Si^{4+} \qquad \text{et} \qquad (b_3)\quad 3\,(BO_2)^- + Si^{4+}.$$

Système (b_2). — Le système (b_2) peut donner naissance à deux possibilités :

(b'_2) $$2\,(BO_2)^- + Si^{4+} \rightarrow 2\,(Bo)^+ + (SiO_2)^0,$$

(b'') $$2\,(BO_2)^- + Si^{4+} \rightarrow B_2O_3 + (SiO)^{2+}.$$

L'expérience montre que la courbe donnée par le mélange est pratiquement une horizontale pour $\nu = 2{,}6$, ce qui correspond au système (b'_2) (puisque SiO_2 seul donne $\nu = 0{,}6$). Le système (b''_2) eût donné une courbe décroissante, comme le fait B_2O_3 qui seul donne une courbe allant de 2,6 à 1,5 [11].

Schéma (b_3). — Le mélange donne une courbe décroissant de $\nu = 4{,}6$ vers un quasi palier pour $\nu = 3{,}2$, et décroissant ensuite légèrement.

Le nombre 4,6 correspond à la limite de dilution infinie au système

$$(b'_3)\quad 3\,(BO)^+ + (SiO_2)^0 + O^{2-} \qquad [3 \text{ de } (BO)^+,\ 0{,}6 \text{ de } SiO_2,\ 1 \text{ de } O^{2-}].$$

Ce système se regroupe, par élévation de la concentration, soit par les particules borées, soit par les particules siliciées.

La solvatation, que nous allons étudier, suggère un regroupement suivant le schéma

$$(b''_3)\quad 3\,(BO)^+ + (SiO_3)^{2-}.$$

B. DÉTERMINATION DE LA SOLVATATION (*Étude dans BrK*) :

Schéma (b_1). — Nous pouvons écrire d'après (b_1) :

$$(b'_1)\quad (BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow (BOF_x)^{(x-1)-} + (SiO\,F_y)^{(y-2)-} + (6 - x - y)\,F^-.$$

Nous avons deux inconnues x et y. Les deux relations nécessaires ont été données :

a. par l'étude du mélange global donnant le nombre total ν_0 de particules : $\nu_0 = 8 - x - y$. ν_0 décroît de $\nu = 7$ à un quasi palier pour $\nu = 4$, pour une molarité de 10^{-1};

b. par l'étude du système particulier :

$$(BO)^+ + p\,F^- \quad \text{ou} \quad (Si\,O)^{2+} + p\,F^-.$$

a. A dilution infinie le système $(SiO)^{2+} + 3\,F^-$ donne quatre particules donc $y = o$, donc de $\nu_0 = 7$, $x = 1$;

b. Pour une molarité de 10^{-1} : Nous avons trouvé par l'étude indi-

recte du système $(BO_2)^- + (F_6Ti)^{2-}$ que l'on a $x = 2$ (4), d'autre part $\nu_0 = 4$ donc $y = 2$;

c. Le schéma global (b) s'écrit donc :

$$(b''_1)\quad (BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow \underbrace{(BOF)^0 + F^-}_{\substack{\rightleftharpoons \\ (BOF_2)^-}} + \underbrace{(SiO)^{2+} + 2\,F^-}_{\substack{\rightleftharpoons \\ (SiOF_2)^0}} + 2\,F^-.$$

Schéma (b_2) :

$$(b'_2)\quad 2\,(BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow 2\,(BOF_x)^{(x-1)-} + (SiO_2\,F_y)^{y-} + (6 - 2\,x - y)\,F^-.$$

La courbe cryométrique du mélange décroît de 7 à une valeur de 3,7, révélant à molarité non limite une syncristallisation de la particule siliciée.

a. A la limite de dilution infinie :

$$7 = \nu_0 = 9 - 2\,x - y, \qquad \text{or} \qquad x = 1 \qquad \text{donc} \quad y = 0.$$

SiO_2 est soluble, n'est pas solvaté (car ν_0 eût été plus petit que 7) et ne syncristallise pas (ν_0 eût été fractionnaire).

b. A la molarité de 10^{-1} : Sans syncristallisation, ν_0 eût été égal à 4. Avec $\nu_0 = 4$, $x = 2$, $y = 1$.

c. Le schéma global (b_2) *s'écrit donc :*

$$(b''_2)\quad 2\,(BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow \underset{\substack{\rightleftharpoons \\ 2\,(BOF)^0 + 2\,F^-}}{2\,(BO\,F_2)^{2-}} + \underset{\substack{\rightleftharpoons \\ SiO_2 + F^-}}{(Si\,O_2F)^-} + F^-$$

Nous noterons que la cryométrie nous révèle ici la structure de la particule préformée qui syncristallise, qui est $(SiO_2F)^-$ *alors que* SiO_2 *seul ne syncristallise pas, même en présence d'ions* F^- (ceci en solution très diluée).

Schéma (b_3). — La courbe de ν_0 décroît de 8 à 4.

a. A dilution infinie : on obtient immédiatement

$$(b'_3)\quad 3\,(BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow 3\,(BOF)^0 + Si\,O_2 + 3\,F^- + O^{2-}.$$

b. A la molarité de 10^{-1} nous pouvons admettre le schéma

$$(b''_3)\quad 3\,(BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow 3\,(BOF_2)^- + (SiO_3)^{2-}.$$

c. Le système global s'écrivant [*voir* (7) pour $(SiO_3)^{2-}$] :

$$(b'''_3)\quad 3\,(BO_2)^- + (F_6\,Si)^{2-} \rightarrow \underset{\substack{\rightleftharpoons \\ 3\,(BOF)^0 + 3\,F^-}}{3\,(BOF_2)^-} + \underset{\substack{\rightleftharpoons \\ (SiO_2)^0 + O^{2-}}}{(Si\,O_3)^{2-}}$$

En résumé, dans ce travail nous avons établi les méthodes de recherches des structures qui se forment lors du mélange d'un borate et d'un fluosilicate, et en outre nous avons montré que la cryométrie permet de déterminer la structure qui syncristallise.

Ces recherches demandent certes une confirmation par l'étude au Raman, mais elles sont cependant un début d'exploration et un guide pour des méthodes plus raffinées.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) G. Petit et Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.
(2) Zarzycki, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1953.
(3) G. Petit et Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 937.
(4) G. Petit et Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 657.
(5) G. Petit et Chr. Bourlange *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1437.
(6) G. Petit, *Rev. Hautes Tempér. et Réfraet.*, 6, 1969, p. 121.
(7) G. Petit, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 615.
(8) G. Petit, *Rev. Hautes Tempér. et Réfraet.*, 6, 1969, p. 45.
(9) Rolin, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1951.
(10) Seyyedi, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1960.
(11) Notons que les valeurs obtenues dans ce travail pour B_2O_3 montrent que les résultats de Rolin dans la cryolithe (9) et de Seyyedi dans FNa (10) correspondent à des syncristallisations.

Laboratoire de Physique générale,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action œstrogène. Structure cristalline du composé : Diéthylstilbœstrol-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de M. **Gérard Comberton** et Mme **Françoise Leroy**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le cadre de l'étude des solvates du diéthylstilbœstrol (DES), entreprise par le groupe des hormones du laboratoire, la structure des cristaux de diéthylstilbœstrol-eau-méthanol et diéthylstilbœstrol-éthanol a déjà fait l'objet de publications [(1), (2)]. Nous présentons ici la structure du composé cristallin diéthylstilbœstrol-diméthylsulfoxide.

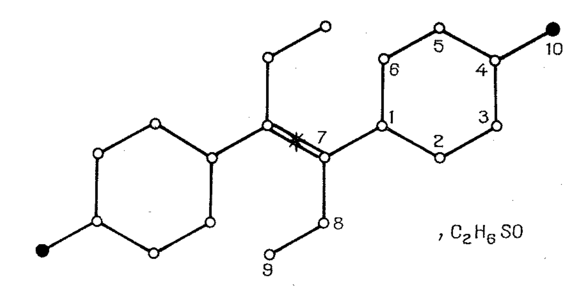


Fig. 1. — Diéthylstilbœstrol.

Le cristal a été obtenu par évaporation lente d'une solution dans le diméthylsulfoxide (DMSO). Un cristal de dimension convenable ($0,2 \times 0,2$ mm^2) a été introduit dans un capillaire de Lindeman en présence de liqueur mère pour éviter sa dégradation trop rapide.

Le système est triclinique et le groupe spatial est $P\bar{1}$.

$$Z = 2 \text{ DES} + 2 \text{ DMSO}.$$

Les paramètres de la maille sont :

$$a = 9{,}301 \text{ Å}, \quad b = 13{,}664 \text{ Å}, \quad c = 7{,}883 \text{ Å};$$
$$\alpha = 105^{\circ}{,}80, \quad \beta = 79^{\circ}{,}61, \quad \gamma = 88^{\circ}{,}83.$$

La maille et les intensités des taches de diffraction ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » en utilisant la radiation K_{α} du cuivre.

Les sections tridimensionnelles de la fonction de Patterson, nous ont permis de placer sans grande difficulté la molécule de diéthylstilbœstrol.

Les coordonnées de l'atome de soufre ont alors été déterminées par minimisation directe du facteur résiduel R (x_S, y_S, z_S).

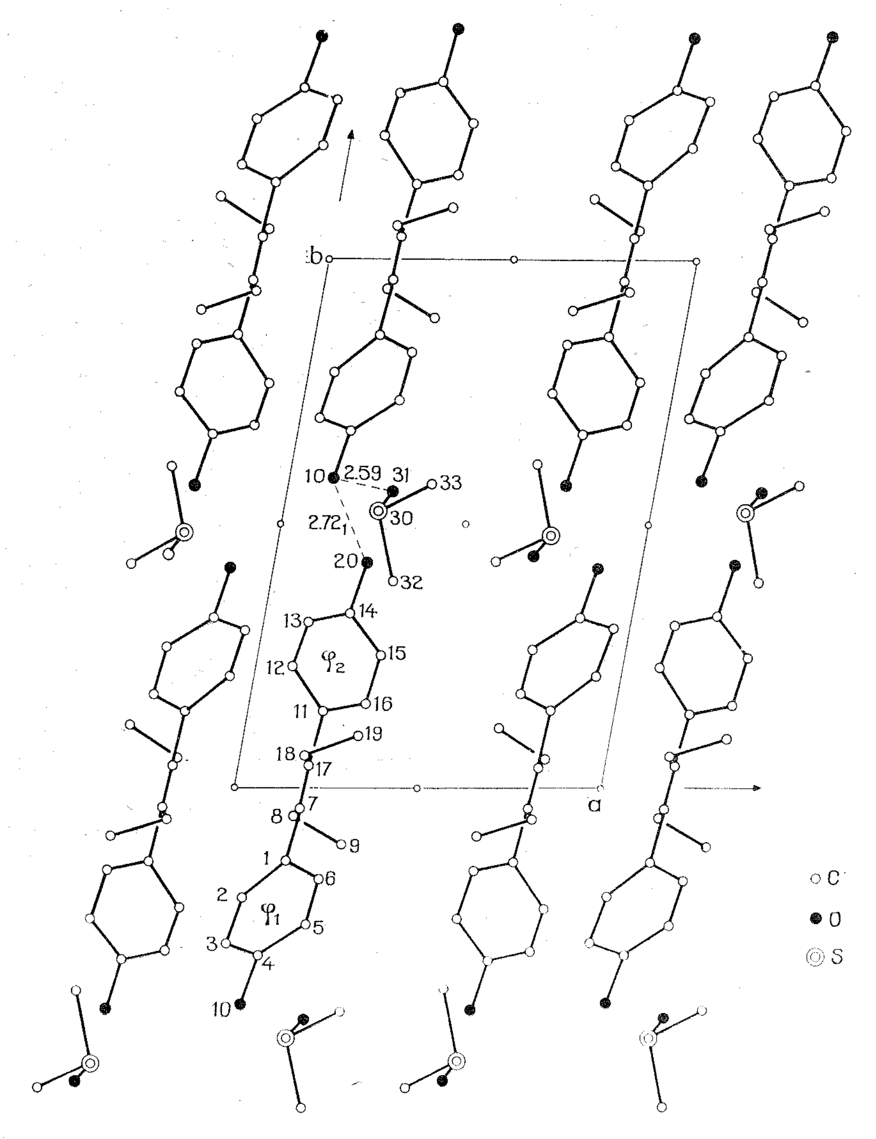


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe *c*.

Ensuite, des sections de densité électronique nous ont permis de placer le reste de la molécule de diméthylsulfoxide.

Après affinement des atomes affectés d'une agitation thermique isotrope, le facteur résiduel est actuellement égal à 0,138.

TABLEAU

Positions atomiques.

	x	y	z	B (Å²)
O (10)	0,121 66	—0,415 34	0,327 35	4,1
C (1)	0,174 01	—0,144 15	0,174 03	2,4
C (2)	0,066 12	—0,208 81	0,128 37	2,9
C (3)	0,049 60	—0,297 90	0,177 68	3,3
C (4)	0,144 55	—0,325 17	0,275 02	3,1
C (5)	0,260 11	—0,266 65	0,316 26	3,5
C (6)	0,273 20	—0,176 77	0,267 01	3,2
C (7)	0,187 41	—0,048 20	0,125 06	2,3
C (8)	0,181 69	—0,057 65	—0,073 79	3,4
C (9)	0,313 98	—0,118 45	—0,200 35	4,7
C (11)	0,206 76	0,140 18	0,197 14	2,4
C (12)	0,105 39	0,224 34	0,283 24	3,1
C (13)	0,120 25	0,315 42	0,244 04	3,1
C (14)	0,231 56	0,326 26	0,110 40	3,4
C (15)	0,335 94	0,244 08	0,024 43	3,3
C (16)	0,310 81	0,154 50	0,067 24	2,7
C (17)	0,192 52	0,042 13	0,247 02	2,7
C (18)	0,177 66	0,053 53	0,444 71	3,4
C (19)	0,316 36	0,089 17	0,515 90	5,1
O (20)	0,248 05	0,415 78	0,064 66	4,2
S (30)	0,263 48	—0,479 88	0,700 34	4,3
O (31)	0,295 79	—0,438 80	0,537 78	5,8
C (32)	0,337 70	—0,611 49	0,612 36	5,5
C (33)	0,393 07	—0,427 19	0,832 94	5,4

D'ores et déjà, comme dans le cas du composé DES-éthanol :

— les cycles phényle ne sont pas parallèles : l'angle dièdre des deux plans moyens est de 70° ;

— les angles dièdres de la chaîne aliphatique C (7)-C (8)-C (17)-C (18) et des cycles φ_1 et φ_2 restent voisins ; ils valent respectivement — 53 et 56° ;

— les groupements éthyle restent en position S-*cis* par rapport à ce plan.

Nous observons la présence de deux liaisons hydrogène :

$$O(10)—O(20) = 2,72 Å \quad \text{et} \quad O(10)—O(31) = 2,59 Å$$

qui assurent la cohésion parallèlement à l'axe *b*.

A ce stade, nous avons pu placer la presque totalité des atomes d'hydrogène.

Nous poursuivons actuellement l'affinement anisotrope de tous les atomes et la recherche des atomes d'hydrogène manquants par section-différence.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) B. BUSETTA et M. HOSPITAL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1521.

(2) B. BUSETTA, Mme F. LEROY, CH. COURSEILLE et M. HOSPITAL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1304.

Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, Université de Bordeaux I, 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Etude de la structure des nitrosochlorures par spectrophotométrie infrarouge.* Note (*) de MM. **Gérard Belot** et **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

Certains nitrosochlorures semblent être essentiellement des bis-nitrosochlorures alors que d'autres ont nettement une structure d'oxime chlorée.

Les premières hypothèses relatives à la structure du nitrosochlorure du triméthyléthylène remontent à Wallach [1] et à Schmidt [2].

Ce dernier proposait une modification de cette structure au voisinage de la température de fusion, c'est-à-dire 75°, conformément au schéma.

bis-nitrosochlorure → nitrosochlorure monomère bleu clair → oxime chlorée.

Plus récemment, Oglobline réussit sa transformation en oxime chlorée avec un bon rendement, sans chauffer, en présence de chlorure d'hydrogène dans l'éther anhydre [3]; il étend cette méthode à d'autres nitrosochlorures [4]

L'existence d'isomères *cis-trans* dans le cas des composés C-nitrosés dimères a été démontrée par Gwenlock et Lüttke [5], une étude infrarouge a alors permis d'avancer l'idée que les isomères *cis* évoluaient lentement vers la forme *trans* plus stable.

En 1964, s'appuyant sur ces travaux, Oglobline [6] donne les bandes les plus importantes des formes *cis* et *trans* dimères d'un certain nombre de nitrosochlorures de la série du cyclohexène.

Aucun de ces auteurs n'a envisagé l'existence de nitrosochlorure monomère ou sous forme d'oxime α-chlorée dans leurs études de spectrophotométrie infrarouge.

En nous reportant à nos travaux antérieurs [[7], [9], [10]] nous avons préparé les nitrosochlorures des oléfines styroléniques suivantes : styrolène [[7], [8]] (F 102° déc.); β, β-diméthylstyrolène (F 121°,5 déc.); β-éthylstyrolène (F 134° déc. lente); β-tertiobutylstyrolène (F 106° déc.); α-méthylstyrolène (F 89° déc.); parafluorostyrolène (F 104° déc.); parafluoro-α méthylstyrolène (F 85° déc.) parafluoro-α, β-diméthylstyrolène (F 107° déc.); parafluoro-β, β-diméthylstyrolène (F 117° déc.).

Nous avons étudié aussi les nitrosochlorures du phényl-1 parafluorophényl-1-éthylène (F 92° déc.) du diphényl-1.1 éthylène [7] (F 95° déc.) du stilbène *trans* [8] (F 137° déc.) et de l'α-méthylstilbène *trans* [10] (F 106° déc.).

L'étude de ces spectres infrarouges nous a permis pour chacun de ces nitrosochlorures et par comparaison de leurs spectres, mais aussi par comparaison avec les spectres des oléfines de départ et avec des spectres d'oximes, de mettre en évidence les bandes les plus caractéristiques des formes *trans* dimère (région 1200 cm^{-1}), *cis* dimère (régions 1280 et 1400 cm^{-1}) et oxime chlorée (région 1650 cm^{-1} pour C=N et 3200-3500 cm^{-1} pour OH).

Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Nitrosochlorures		Dimère		Oxime α-chlorée	
		trans	*cis*	C=N	O—H
$C_6H_5—CH(Cl)—CH_2(NO)$	*a*	1187 (F) 1192 (F)	1325 (m) 1371 (F)	–	–
$C_6H_5—CH(NO)—C(Cl)(CH_3)_2$	*b*	1202 (f)	–	1665 (m)	3 280 (F)
$C_6H_5—CH(Cl)—CH(NO)—CH_2—CH_3$	*c*	1195 (F)	–	1635 (m)	3 450 (F)
$C_6H_5—CH(Cl)—CH(NO)—C(CH_3)_3$	*d*	1180 (F) 1190 (F)	1300 (f) 1387 (F)	1640 (m)	3 440 (m)
$C_6H_5—C(CH_3)(Cl)—CH_2(NO)$	*e*	–	1268 (m) 1380 (f)	–	3 440 (m)
p-F—$C_6H_4—CH(Cl)—CH_2(NO)$	*f*	1200 (F)	1340 (f) 1380 (F)	–	–
p-F—$C_6H_4—C(CH_3)(Cl)—CH_2(NO)$	*g*	1203 (F)	–	–	–
p-F—$C_6H_4—C(CH_3)(Cl)—CH(CH_3)(NO)$	*h*	1201 (F)	–	1660 (f)	3 275 (m)
p-F—$C_6H_4—CH(NO)—C(Cl)(CH_3)_2$	*i*	1196 (f)	1295 (m) 1420 (m)	1650 (f)	3 280 (F)
(p-F—C_6H_4)(C_6H_5)$C(Cl)—CH_2(NO)$	*j*	–	–	–	3 300 (m)
$(C_6H_5)_2C(Cl)—CH_2(NO)$	*k*	–	–	1645 (f)	3 280 (F)
$C_6H_5—CH(Cl)—CH(NO)—C_6H_5$	*l*	1200 (F)	1280 (m) 1380 (F)	–	–
$C_6H_5—C(CH_3)(Cl)—CH(NO)—C_6H_5$	*m*	1210 (m) 1220 (m)	1278 (F) 1368 (m)	–	3 280 (F)

REMARQUE 1. — La bande que nous attribuons à la vibration de valence C=N a une position qui varie entre 1640 et 1665 cm^{-1}; ceci est en accord avec les conclusions des auteurs ayant étudié ce sujet [11] et avec

les spectres des oximes suivantes dont les édifices présentent une analogie avec nos nitrosochlorures : phénylpropylcétoxime, benzyléthylcétoxime, méthylisopropylcétoxime, ainsi que la cyclohexanonoxime qui est un bon exemple faisant apparaître nettement la vibration de valence C=N.

Notons que nous n'avons pas tenu compte de l'influence de la conjugaison éventuelle de la liaison C=N avec un cycle, sur la position de cette bande.

Son intensité est relativement faible, elle peut même disparaître complètement dans certains cas.

REMARQUE 2. — La position (3280 à 3450 cm^{-1}), la forme large et l'intensité des bandes O—H que nous observons prouvent qu'il existe des associations intermoléculaires.

REMARQUE 3. — La présence d'un atome de fluor dans les nitrosochlorures des oléfines étudiées ne semble pas avoir un effet déterminant sur leur structure.

CONCLUSION. — Tels qu'on les obtient, par action du chlorure de nitrosyle à basse température sur une solution chloroformique d'oléfine, les nitrosochlorures peuvent se voir attribuer les structures correspondant aux bandes caractéristiques des formes *trans* dimère, *cis* dimère ou oxime α-chlorée.

Notons que la forme nitrosée monomère n'a pu être mise en évidence, il en est de même pour le nitrosochlorure du triméthyléthylène qui apparaît se présenter uniquement sous forme bis-nitrosochlorure *trans* à la température ordinaire ainsi qu'à la fusion.

Les différentes structures de nos nitrosochlorures sont les suivantes : *g* : *trans* dimère; *j*, *k* : oxime chlorée; *a*, *f*, *l* : *trans* dimère et *cis* dimère; *b*, *c*, *h* : *trans* dimère et oxime chlorée; *e* : *cis* dimère et oxime chlorée; *d*, *i*, *m* : *trans* dimère, *cis* dimère et oxime chlorée.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, 1888, p. 245-246.
(2) Y. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 3727.
(3) S. N. DANILOV et K. A. OGLOBLIN, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 22, 1952, p. 2167.
(4) K. A. OGLOBLIN, V. P. SEMENOV et V. I. SKOBLIKOVA, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 33, 1963, p. 875.
(5) B. G. GWENLOCK et W. LÜTTKE, *Quart. Rev.*, 1958, p. 221.
(6) K. A. OGLOBLIN, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 34, 1964, p. 361.
(7) R. PERROT, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 239; *Thèse*, Paris, 1939.
(8) W. A. TILDEN et J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 479; W. A. TILDEN et M. O. FORSTER, *Ibid.*, 65, 1894, p. 325.
(9) Y. CALVEZ, *Thèse*, Besançon, 1960.
(10) R. PERROT et R. HOLBEIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 578.
(11) L. J. BELLAMY, *Infrared Spectroscopy*, p. 268.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences et des Techniques,
32, rue Mégevand,
25-Besançon,
Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés antiferromagnétiques de quelques tantalates de type trirutile.* Note (*) de M. **Jean-Claude Bernier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures de susceptibilités magnétiques entre 4 et 1200 K montrent que tous les oxydes Ta_2MeO_6 (avec Me = Fe, Co, Ni, V et Cr) sont antiferromagnétiques.

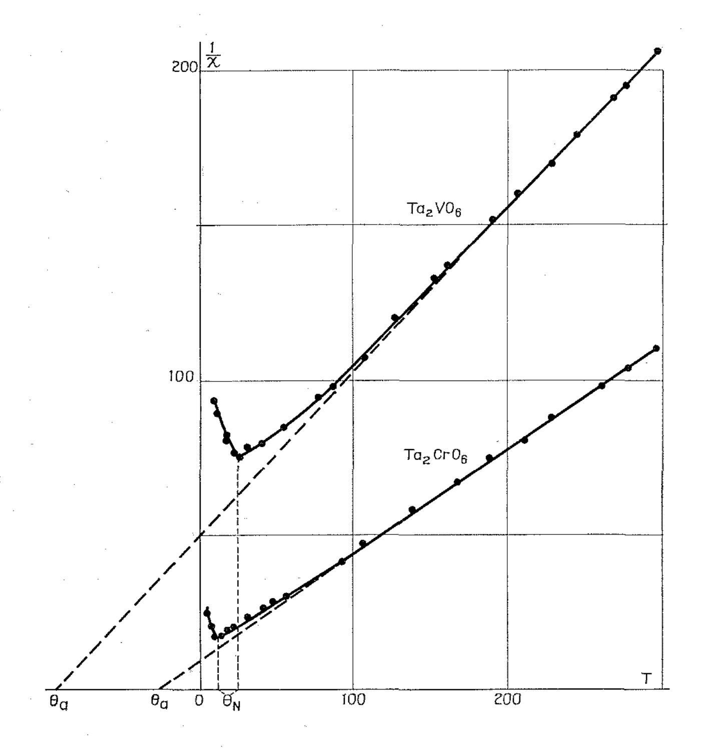
Alors que les structures des oxydes mixtes de tantale et de métaux de transition de formule générale Ta_2MeO_6 sont relativement bien connues [(1) à (4)], les travaux relatifs à leurs propriétés magnétiques sont peu nombreux. Pour notre part, nous avions déjà établi qu'entre 77 et 1200 K, les oxydes trirutiles Ta_2MeO_6 avec Me = Co, Fe, Ni, V et Cr [(5), (6)] obéissaient à la loi de Curie-Weiss et nous avions donné les constantes de Curie moléculaires et les moments magnétiques effectifs des « cations » divalents. Nous avons récemment poursuivi les études magnétiques sur ces mêmes composés à des températures inférieures à 77 K, études dont nous exposons les résultats essentiels. Ces résultats complètent et confirment en partie les travaux de Takano et Takada (7).

Tous les oxydes mixtes ont été préparés par diffusion à l'état solide à partir des mélanges d'oxydes correspondants, par traitement à des températures comprises entre 1200 et 950°C, soit à l'air en creusets de platine, soit sous vide, en ampoules de silice scellées lorsque l'état d'oxydation du cation métallique l'exigeait (V et Cr). Les mesures ont été faites sur des échantillons purs, ne présentant sur les diagrammes de diffraction X aucune autre raie que celles correspondant à la structure trirutile. Les déterminations de susceptibilités magnétiques ont été réalisées sur une balance à suspension horizontale (8) aux températures élevées et sur un magnétomètre à échantillon vibrant P. A. R. de type Foner (9) aux basses températures.

Ces oxydes mixtes sont paramagnétiques à température ordinaire; nous avons appliqué comme correction de diamagnétisme, la valeur de la susceptibilité diamagnétique de Ta_2MgO_6 mesurable directement car les corrections diamagnétiques des métaux de transition sont peu différentes de celles de Mg^{2+}; soit $\chi_D = -65.10^{-6}$ C. G. S. Entre 100 et 1200 K, ces oxydes mixtes obéissent à la loi de Curie-Weiss. Seul Ta_2NiO_6 présente de légers écarts à cette loi à haute température, dus semble-t-il à un faible paramagnétisme indépendant de la température.

Au-dessous de 100 K, des écarts notables à la loi de Curie-Weiss se manifestent, un ordre antiferromagnétique apparaît, car la susceptibilité magnétique passe par un maximum en un point de Néel θ_N. Sur la figure, sont représentées deux portions de courbes de variations de l'inverse de la

susceptibilité en fonction de la température qui illustrent parfaitement les propriétés antiferromagnétiques de Ta_2CrO_6 et Ta_2VO_6. Les autres oxydes présentent des courbes analogues. Les résultats complets sont rassemblés au tableau, qui donne pour chacun des oxydes la température de Néel θ_N, la susceptibilité à θ_N, la température de Curie extrapolée, la constante de Curie et le moment effectif qui peut en être déduit.



Les valeurs des constantes de Curie et des moments effectifs sont voisines des valeurs qui peuvent être calculées dans l'hypothèse du blocage du moment orbital, hypothèse généralement admise pour les configurations $3\,d^n$ en coordinence octaédrique d'oxygène. Le plus gros écart s'observe pour Ta_2NiO_6 pour lequel la valeur de $C_{Ni^{2+}} = 1{,}43$ est trop élevée; l'hypothèse d'un couplage spin-orbite, qui pourrait expliquer cette valeur, est en cours de vérification. Nos mesures sur Ta_2CoO_6 et Ta_2FeO_6 sont en assez bon accord avec celles des auteurs japonais [7] sauf en ce qui concerne la valeur de θ_a pour Ta_2FeO_6. Pour Ta_2NiO_6 par contre, la valeur du moment effectif expérimental pour Ni^{2+} est notablement différente (4,10 au lieu de 3,38).

Diverses hypothèses peuvent être faites quant à la structure magnétique de ces composés dans l'état magnétiquement ordonné. Il faut tout d'abord

TABLEAU

Formule	θ_N (K)	χ_{θ_N} (10^{-6})	θ_a	C	μ_{eff} (μ_B)
Ta_2VO_6..........	24	13 400	—95	1,86	3,86
Ta_2CrO_6..........	12	61 200	—28	2,92	4,83
Ta_2FeO_6..........	13	95 450	—16	3,30	5,12
Ta_2CoO_6..........	15	48 550	—27	3	4,90
Ta_2NiO_6..........	23	16 980	—50	1,43	3,38

noter une différence essentielle entre les trirutiles antiferromagnétiques WV_2O_6 et WCr_2O_6 [([10]), ([11])] et les oxydes Ta_2MeO_6. C'est la distance beaucoup plus élevée entre les « cations » porteurs. Pour les tungstates, les distances V-V ou Cr-Cr les plus faibles valent $c/3$, c'est-à-dire qu'elles sont de l'ordre de 3 Å. Dans le cas des tantalates, les distances les plus courtes se situent dans un plan [001] soit 4,7 Å; entre porteurs de plans [001] différents, elles sont de l'ordre de 5,7 Å; les interactions de superéchange sont donc très probables. Les rapports θ_a/θ_N sont tous négatifs et compris entre $-3{,}9$ (Ta_2VO_6) et $-1{,}2$ (Ta_2FeO_6);

Ces valeurs suggèrent que les interactions négatives entre sous-réseaux sont prédominants, et selon la théorie de Villain ([12]) pour le réseau quadratique centré, une configuration colinéaire des spins serait possible. On peut en effet imaginer comme pour les fluorures des métaux de transition MnF_2, NiF_2, CoF_2 de structure rutile, un arrangement des spins parallèles sur une même couche perpendiculaire à la direction c et antiparallèles entre couches adjacentes. L'étude Mössbauer de Ta_2FeO_6 ([7]) montre d'ailleurs qu'une structure magnétique colinéaire de ce type est très probable avec les directions des spins à 20° de la direction c.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) K. BRANDT, *Archiv. f. Chem. Miner. Geol. B. O.*, 17 A, n° 95, 1942.
([2]) G. KELLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 3-8, 1962.
([3]) C. BRIAN, MASON et VITALIANO, *J. Amer. Mineral.*, 35, n° 1, 1962, p. 53.
([4]) J. C. BERNIER et P. POIX, *Ann. Chilm.*, 3, 1968, p. 119-126.
([5]) J. C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL, *Ass. Ann. Soc. Chim. France*, Toulouse, 1969.
([6]) P. MASSARD, J. C. BERNIER et A. MICHEL, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 41.
([7]) M. TAKANO et T. TAKADA, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 449.
([8]) J. C. BERNIER, *Thèse*, Paris, 1965.
([9]) S. FONER, *Rev. Sc. Instr.*, 30, 1959, p. 548.
([10]) M. C. MONTMORY, BELAKHOVSKY, R. CHEVALIER et R. NEWNHAM, *Solid. Stale Comm.*, 6, 1968, p. 317.
([11]) J. C. BERNIER et P. POIX, 265, série C, 1968, p. 1247.
([12]) J. VILLAIN, *Phys. Chim. Solids*, 2, 1959, p. 303.

Laboratoire de Chimie minérale,
Institut de Chimie II,
Bât. 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Un modèle unifié de quelques systèmes non stœchiométriques formés par les composés des terres rares.* Note (*) de M. **Paul Caro**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que la composition chimique des composés définis observés dans des systèmes non stœchiométriques étendus des terres rares (Ln) peut s'interpréter sur la base de l'alternance de quatre couches structurales planes de composition chimique A, B, C, D empilées sur un axe cristallographique. Avec un choix adéquat des motifs chimiques, les composés de tous les systèmes examinés possèdent des formules correspondantes en termes de A, B, C, D. Un motif AB se répète d'une façon modulée dans une structure ADCD. La formule générale des composés est obtenue pour les systèmes LnO_x (Ln = Ce, Pr, Tb), Ln_2O_3-LnF_3 (Ln = Eu, Y, Er) et $LnCl_3$-$LnCl_2$ (Ln = Tm, Dy).

Nous avons montré précédemment [1] que la structure des oxydes et des oxysels des éléments des terres rares pouvait se décrire sur la base d'enchaînements de tétraèdres (OLn_4) (Ln = terres rares) joints par leurs arêtes. Les structures, soit sont tridimensionnelles (C-Ln_2O_3, Ln_7O_{12}, LnO_2), soit contiennent un édifice de tétraèdres OLn_4 développé en feuillet structural, (oxydes A et B-Ln_2O_3, oxysels). Ce feuillet structural possède deux formes. L'une correspond à une succession de plans Ln-O-O-Ln, qui est une tranche de réseau fluorite LnO_2 perpendiculaire à l'axe d'ordre 3. Nous proposons de la noter $(LnO)_n^{n+}$ (C_3). La structure type est A-Ln_2O_3. L'autre est une tranche Ln-O-Ln du réseau fluorite perpendiculaire à l'axe d'ordre 4. Nous proposons de la noter $(LnO)_n^{n+}$ (C_4). La structure type est LnOCl.

Nous avons indiqué dans une Note précédente [2] que le spectre d'absorption optique correspondant aux transitions entre les niveaux des configurations $4f^n$ était déplacé assez fortement vers le rouge pour les composés contenant des tétraèdres OLn_4 joints par leurs arêtes. Ce déplacement implique une liaison plus covalente.

D'autres chercheurs ont récemment montré [3] que des feuillets structuraux analogues à $(LnO)_n^{n+}$ (C_3) et $(LnO)_n^{n+}$ (C_4) se rencontraient dans les structures des halogénosulfures de terres rares. Il se forment avec le soufre : $(LnS)_n^{n+}$ (C_3) (type structural SmSI), $(LnS)_n^{n+}$ (C_4) type structural α-CeSI) et le fluor : $(LnF)_n^{2n+}$ (C_4) (type structural LaFS). D'autre part, la structure de $YbCl_2$, proche de la fluorine mais orthorhombique, est en fait du type α-CeSI [4], ce qui implique l'existence d'un feuillet $(LnCl)_n^{n+}$ (C_4).

Nous avons signalé [5] que dans la structure de la tysonite LaF_3, on rencontre un feuillet structural $(LnF)_n^{2n+}$ constitué d'un seul plan de triangles d'atomes de terres rares ayant à leur centre un fluor et joints par leurs sommets. Ce même feuillet se retrouve dans les structures des fluorocarbonates des terres rares de la série de la bastnaesite [6]. Il s'agit là de minéraux qui donnent lieu, entre eux, à des phénomènes d'intercroissance syntaxique.

En examinant le rôle éventuel de ces feuillets structuraux dans la formation de plusieurs systèmes non stœchiométriques étendus de composés des terres rares, nous avons trouvé qu'il était possible d'obtenir précisément la composition chimique de toutes les phases connues, en supposant que ces systèmes correspondent à l'empilement successif par rapport à un même

TABLEAU I

Table de correspondance pour l'identification de quatre unités chimiques structurales planes dans les systèmes non stœchiométriques de composés de terres rares.

Lettre code	Système de la Bastnaesite	Ln_2O_3 - LnF_3	Ln_2O_3 - LnO_2 (LnO_x)	$LnCl_3$ - $LnCl_2$
A	$(LnF)_n^{2n+}$ comme dans la Tysonite	Deux plans d'atomes de fluor, comme dans la Tysonite entre les groupes $(LnF)_n^{2n+}$	Deux plans d'atomes d'oxygène comme dans LnO_2 fluorite, parallèlement à (111) mais avec 1/6 de lacunes chacun	Deux plans d'atomes de chlore
B	Un plan de groupes CO_3^{2-} "verticaux"	$(LnF)_n^{2n+}$ comme dans la Tysonite	Un plan d'atomes de terres rares comme dans LnO_2 fluorite, parallèlement à (111)	Un plan d'atomes de terres rares et un plan d'atomes de chlore
C	Un plan d'atomes Ca^{2+}	Deux plans d'atomes d'oxygène, comme dans LnO_2 fluorite, parallèlement à (111)	Deux plans d'atomes d'oxygène comme dans LnO_2 fluorite, parallèlement à (111)	Un plan d'atomes de chlore analogue au plan d'oxygène, perpendiculaire à C_4 dans LnOCl
D	Un plan de groupes CO_3^{2-} "inclinés"	Un plan d'atomes de terres rares comme dans LnO_2 fluorite, parallèlement à (111)	Un plan d'atomes de terres rares comme dans LnO_2 fluorite, parallèlement à (111)	Un plan d'atomes de terres rares comme dans LnO_2, parallèlement à (100)
Type d'ion complexe formant un feuillet structural	$(LnF)_n^{2n+}$ soit A	La succession DCD est : $(LnO)_n^{n+}(C_3)$ B est : $(LnF)_n^{2n+}$	La succession DCD est : $(LnO)_n^{n+}(C_3)$	La succession DCD est : $(LnCl)_n^{n+}(C_4)$

axe cristallographique de *quatre* entités structurales planes (plans ou groupes de plans tous perpendiculaires à l'axe d'empilement) chimiquement définies, que nous noterons par les lettres A, B, C, D.

Le tableau I présente pour quatre systèmes non stœchiométriques formés par les composés des terres rares, une correspondance entre les lettres A, B, C, D et les entités structurales. Alors, si ce code est respecté, les composés non stœchiométriques connus de ces systèmes se correspondent entre eux, comme le montre le tableau II, par la *même répétition de*

lettres A, B, C ou D, quel que soit l'individu chimique considéré. Les feuillets structuraux se reconnaissent par des successions de lettres déterminées, DCD par exemple, pour $(LnO)_n^{n+}$ (C_3). Une formule générale peut être dérivée pour les composés de chacun des systèmes. On voit que le type

TABLEAU II

Correspondance entre une succession de quatre lettres, selon le code du Tableau I, et la composition de phases connues de systèmes non stœchiométriques de terres rares.

Unité chimique de répétition de l'empilement	Nom et formule du composé système de la bastnaesite Ln = Terres Cériques	Système Ln_2O_3-LnF_3 Ln = Eu, Y, Er		Système LnO_2-Ln_2O_3 † Ln = Ce, Pr, Tb	Système $LnCl_3$-$LnCl_2$ †† Ln = Tm, Dy
		Formule du composé	x dans $Ln(O,F)_x$	x dans LnO_x	x dans $LnCl_x$
AB	Bastnaesite $LnFCO_3$	Tysonite LnF_3	3,0	x = 1,60 ou Ln_6O_{10} n'existe pas	$LnCl_3$, x = 3,00
ABADCD	Parisite $2LnFCO_3,CaCO_3$	$Ln_3O_2F_5$ (Ln = Eu)	2,33	x = 1,778 (ou Ln_9O_{16})	x = 2,33
ABADCDADCD	Roentgenite $3LnFCO_3,2CaCO_3$	$Ln_5O_4F_7$ (Ln = Er, Eu)	2,20	x = 1,800 (ou $Ln_{10}O_{18}$)	x = 2,20
ABADCDADCDADCD	Inconnu	$Ln_7O_6F_9$ (Ln = Y)	2,142	x = 1,809	x = 2,142
$AB(ADCD)_4$	Inconnu	Inconnu	2,111	x = 1,815	x = 2,111
$AB(ADCD)_5$	Inconnu	Inconnu	2,090	x = 1,818 (ou $Ln_{11}O_{20}$)	x = 2,090
$AB(ADCD)_m$	$(n+1)LnFCO_3$ $nCaCO_3$	$Ln_nO_{n-1}F_{n+2}$ (n impair)		$Ln_{6n+3}O_{11n+5}$	Ln_nCl_{2n+1} (n impair)
ADCD (ou m = ∞)	Synchisite $LnFCO_3,CaCO_3$	LnOF rhomboédrique		x = 1,833 (ou $Ln_{12}O_{22}$)	$LnCl_2$ = [LnCl]Cl type CeSI α
CD	n'existe pas	n'existe pas		PrO_2	n'existe pas
Références	(6)	(7) (8)		(9)	(10)

† Le composé Ln_7O_{12} ($x = 1.714$) qui se forme dans les systèmes LnO_x n'apparaît pas dans le tableau car c'est un composé tridimensionnel de tétraèdres OLn_4 et non pas une structure en couches.

†† De nombreux composés [10] se forment dans le système $TmCl_3$-$TmCl_2$ entre $x = 2{,}31$ environ et $x = 2{,}00$.

structural représenté par AB vient s'intercaler à intervalles réguliers dans un autre type structural représenté par ADCD. L'entité AB module, en quelque sorte, la structure ADCD. L'une de ces structures, au moins, ou les deux, contient l'un ou l'autre des feuillets structuraux décrits ci-dessus. Les deux structures sont en continuité épitaxique du fait de l'élément A. L'intercroissance syntaxique de deux composés de formules

différentes peut conduire à des micro-domaines étendus comme le montre l'exemple des minéraux de la famille de la bastnaesite. Il est bien évident que le modèle ne détermine que la composition chimique des phases, il ne peut fournir de clé quant à la cristallographie du système. Cependant, les structures des minéraux du groupe de la bastnaesite montrent que les entités A, B, C, D peuvent être décalées (translations perpendiculaires à l'axe d'empilement) les unes par rapport aux autres d'une unité de répétition à l'autre. Le décalage, qui n'est pas forcément régulier, peut rendre très difficile, voire impossible, la détermination de la maille élémentaire.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) P. E. Caro, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 367.
(2) P. E. Caro et J. Derouet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1370.
(3) M. C. Dagron et F. Thévet, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 67.
(4) N. A. Fishel, *Dissert. Abst.*, 31, 1971, p. 6477.
(5) P. E. Caro, M. Lemaitre-Blaise, H. Dexpert et J. O. Sawyer, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 57.
(6) G. Donnay et J. D. H. Donnay, *Amer. Mineralogist.*, 38, 1953, p. 932.
(7) D. J. M. Bevan, R. S. Cameron, A. W. Mann, G. Brauer et V. Roether, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 1968, p. 241.
(8) B. Tanguy et J. Portier (à paraître).
(9) J. O. Sawyer, B. G. Hyde et L. Eyring, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1190.
(10) P. E. Caro et J. D. Corbett, *J. Less. Common Metals*, 18, 1969, p. 1.

Laboratoire des Terres rares
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue*,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Phases hexagonales non stœchiométriques de formules* $M_xT_xMo_{1-x}O_3$ *et* $M_xT_xW_{1-x}O_3$ (M = K, Rb, Cs; T = V, Nb). Note (*) de MM. **Bernard Darriet** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

Trois phases hexagonales de formule $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ (M = K, Rb, Cs) et quatre de formule $M_xT_xW_{1-x}O_3$ (M = Rb, Cs; T = V, Nb) ont été mises en évidence lors de l'étude des systèmes MTO_3-MoO_3 et MTO_3-WO_3. Leurs domaines d'existence ont été précisés. Les quatre phases $M_xT_xW_{1-x}O_3$ sont de type bronze hexagonal de tungstène, les trois autres possèdent une structure inédite qui est décrite et justifiée à partir de considérations cristallochimiques.

Ce travail se place dans le cadre d'une étude effectuée au laboratoire sur les systèmes MTO_3-MoO_3 et MTO_3-WO_3, où M est un élément alcalin et T appartient à la colonne V_A de la classification périodique [([1]) à ([4])]. Sept phases nouvelles ont été isolées dans les douze systèmes $M_xT_xMo_{1-x}O_3$ et $M_xT_xW_{1-x}O_3$ (M = K, Rb, Cs; T = V, Nb). Nous les appellerons H_{Mo} dans le cas du molybdène et H_W dans celui du tungstène. Le tableau I précise les systèmes dans lesquels ces phases ont pu être observées.

Tableau I

M	K	Rb	Cs
$M_xV_xMo_{1-x}O_3$	H_{Mo}	H_{Mo}	H_{Mo}
$M_xNb_xMo_{1-x}O_3$	–	–	–
$M_xV_xW_{1-x}O_3$	–	H_W	H_W
$M_xNbW_{1-x}O_3$	H_W	H_W	H_W

La phase H_W-$K_xNb_xW_{1-x}O_3$ ($0,20 \leq x \leq 0,33$) avait été mise en évidence antérieurement par A. Deschanvres, M. Frey, B. Raveau et J. C. Thomazeau ([5]).

Les préparations étaient effectuées sous courant d'oxygène par action des métavanadates ou des métaniobates sur les anhydrides molybdique ou tungstique.

La réaction était totale après deux traitements thermiques de 12 h à 500°C dans le cas du vanadium et à 900°C dans celui du niobium. Les produits étaient trempés en fin de réaction.

Les métavanadates et les métaniobates de départ MTO_3 étaient préparés respectivement à 500 et 900°C par interaction de quantités équimolaires de carbonates M_2CO_3 et d'oxydes T_2O_5 correspondants.

Dans les systèmes MVO_3-WO_3 et $MNbO_3$-WO_3 les phases hexagonales H_W mises en évidence sont de type « bronzes de Magneli » (6). Le tableau II groupe les caractères cristallographiques et les domaines d'homogénéité de ces phases; la projection idéalisée du réseau sur le plan (001) est représentée à la figure 1 *a*.

TABLEAU II

Phases	Domaines	Paramètres	d_{exp} ($\pm$ 0,04)	d_x	Z
$Rb_xV_xW_{1-x}O_3$......	$0,24 \leq x \leq 0,31$	$a = 7,243 \pm 0,003$ Å $c = 7,770 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,25$)	6,16	6,21	6
$Cs_xV_xW_{1-x}O_3$.......	$0,25 \leq x \leq 0,31$	$a = 7,297 \pm 0,003$ Å $c = 7,884 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,25$)	6,42	6,38	6
$Rb_xNb_xW_{1-x}O_3$.....	$0,25 \leq x \leq 0,33$	$a = 7,320 \pm 0,003$ Å $c = 7,783 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,33$)	6,26	6,30	6
$Cs_xNb_xW_{1-x}O_3$......	$0,25 \leq x \leq 0,33$	$a = 7,372 \pm 0,003$ Å $c = 7,895 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,33$)	6,49	6,55	6

TABLEAU III

Phases	Domaines	Paramètres	d_{exp} ($\pm$ 0,04)	d_x	Z
$K_xV_xMo_{1-x}O_3$.....	$0,11 \leq x \leq 0,14$	$a = 10,481 \pm 0,005$ Å $c = 3,701 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,13$)	4,03	4,05	6
$Rb_xV_xMo_{1-x}O_3$....	$0,12 \leq x \leq 0,14$	$a = 10,523 \pm 0,005$ Å $c = 3,698 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,13$)	4,16	4,19	6
$C_xV_xMo_{1-x}O_3$......	$0,12 \leq x \leq 0,14$	$a = 10,617 \pm 0,005$ Å $c = 3,694 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,13$)	4,23	4,28	6

L'étude des systèmes MVO_3-MoO_3 (M = K, Rb, Cs) nous a permis d'isoler une phase H_{Mo} originale dont le spectre X ne présente aucune analogie avec ceux des phases H_W.

Les phases H_{Mo} présentent un domaine d'existence de faible étendue (tableau III). Leur fusion non congruente ne nous a pas permis d'obtenir des monocristaux par fusion suivie d'un refroidissement lent. Mais nous avons pu indexer le spectre X dans le système hexagonal. Une indexation dans le système cubique avait été proposée précédemment, mais elle

conduisait à une maille 6 fois plus grande ([3]). Les paramètres sont rassemblés au tableau III. Les densités mesurées imposent six motifs $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ par maille et sont en bon accord avec les densités calculées.

Les phases H_{Mo} n'apparaissent pas lorsque les éléments de transition présents sont le niobium et le tungstène : on pouvait penser que cette

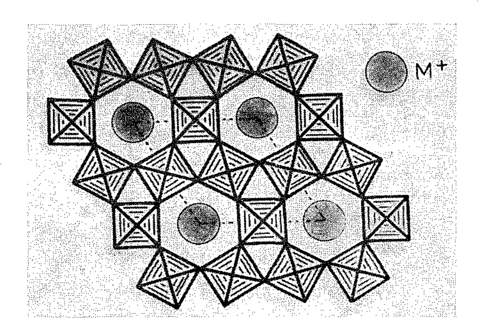


Fig. 1 *a*

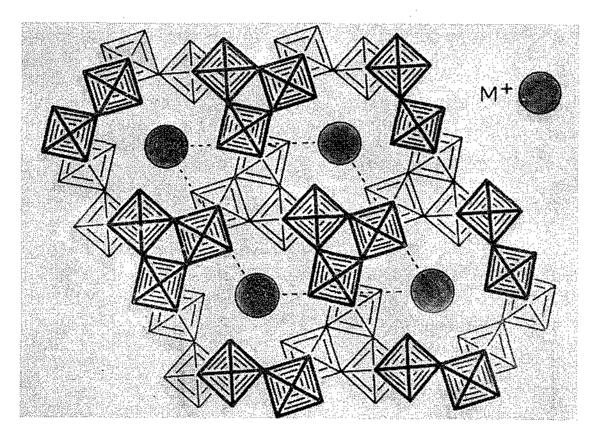


Fig. 1 *b*

particularité était liée à l'existence d'arêtes communes entre octaèdres de coordinence.

D'autre part, les cations M doivent avoir un rayon au moins égal à celui du potassium, on pouvait donc supposer la présence de tunnels oxygénés analogues à ceux des bronzes hexagonaux de tungstène ou des phases H_W ([5]).

Pour déterminer la structure nous avons préparé un monocristal par synthèse hydrothermale. La réaction a été effectuée à 530°C pendant 15 jours sur une poudre de composition $K_{0,13}V_{0,13}Mo_{0,87}O_3$ en présence de traces

d'eau (1 % environ en poids) dans un tube scellé d'or. Des cristaux parallélépipédiques de très faibles dimensions ($0,02 \times 0,01 \times 0,005$ mm environ) ont été isolés.

La symétrie hexagonale et les paramètres cristallins proposés sur spectre de poudre ont été confirmés. L'absence d'extinctions systématiques implique les groupes spatiaux P 6, P $\bar{6}$, P 6/*m*, P 622, P 6 *mm*, P $\bar{6}$ *m* 2, P $\bar{6}$2 *m* ou P 6/*mmm*.

La projection de Patterson P (u, v, 0), obtenue à partir des intensités des réflexions *hk*0 relevées sur diagrammes de Weissenberg, a permis de déterminer la structure de cette phase de type H_{Mo}.

Nous avons idéalisé sa projection sur le plan (001) à la figure 1 *b*. Des files d'octaèdres, constituant des chaînes infinies parallèles à l'axe O *z*, sont groupées par trois par mise en commun de sommets dans un plan *ab*. Chaque chaîne est associée à trois autres, translatées selon O *z* d'une demi-période $c/2$, par mise en commun d'arêtes. Parallèlement à O *z* apparaissent ainsi des tunnels oxygénés dans lesquels s'insèrent des atomes de potassium. Si le potassium occupait entièrement le site qui lui est dévolu, cette saturation correspondrait à $x = 0,167$. Dans tous les cas la limite supérieure d'insertion observée est légèrement inférieure à cette valeur.

La structure de $K_{0,13}V_{0,13}Mo_{0,87}O_3$ a été déterminée avec un facteur de reliabilité de 0,105 pour les 35 réflexions *hk*0 observées. Un affinement tridimensionnel de cette structure est en cours.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) J. Galy, J. Darriet et B. Darriet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1477.
(2) B. Darriet et J. Galy, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 9, 1968, p. 325.
(3) B. Darriet et J. Galy, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1698.
(4) B. Darriet, M. Rat, J. Galy et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (sous presse).
(5) A. Deschanvres, M. Frey, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1968, p. 3519.
(6) A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315.
(7) J. M. Reau, *Thèse d'État*, Université de Bordeaux 1, 1970.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associée au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium.* Note (*) de

M. **Pierre Monjoint**, Mme **Marguerite Laloi-Diard** et M. **Michel Vilkas**,

présentée par M. Maurice-Marie Janot.

On a effectué l'étude de l'hydrolyse du chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium en fonction du pH et de la température et déterminé les paramètres d'activation en milieu acide et basique, ainsi que les constantes catalytiques correspondant à divers tampons.

Dans une Note précédente (1) nous avons fait l'étude cinétique de l'hydrolyse du tosyl imidazole (TsIm) **1** en fonction du pH et de la température et abordé l'hydrolyse à 25°C du chlorure de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium ($TsImMe^+$) **2**. Dans ce dernier composé la présence d'une charge positive sur le noyau imidazole (pK du groupe partant 7, au lieu de 14 pour l'ion imidazolure) le rend beaucoup plus réactif en milieu neutre et basique, tant vis-à-vis de l'eau que d'autres nucléophiles, tels que les amines, en milieu aqueux (2). Une étude cinétique complète de l'hydrolyse nous a donc paru justifiée.

Nous avons suivi par spectrophotométrie ultraviolette la disparition de **2** à son maximum d'absorption (241 nm), à force ionique constante $\mu = 0,16$ (KCl).

Le premier ordre observé se traduit par l'équation cinétique suivante :

$$v = -\frac{d}{dt}[TsImMe^+] = k_{obs}[TsImMe^+].$$

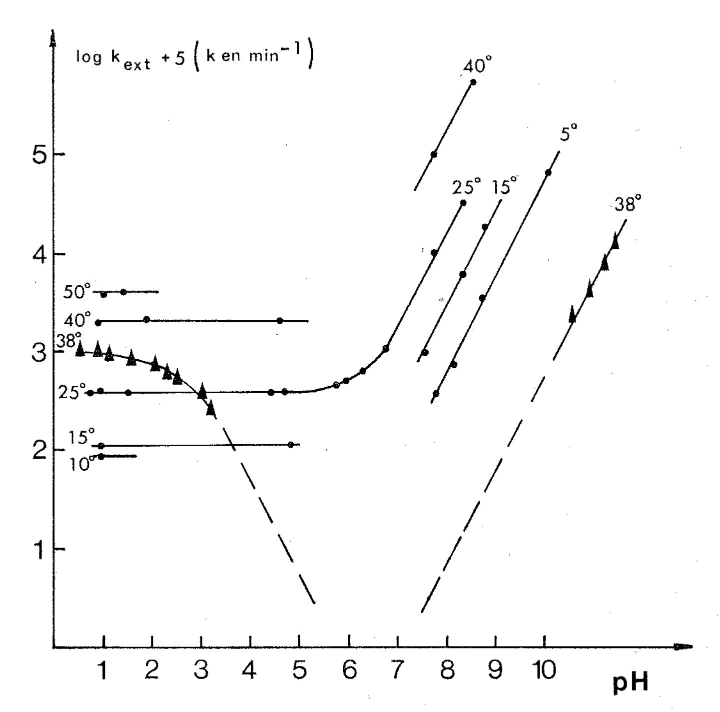
La figure donne les valeurs de $\log k_{obs}$, extrapolées à concentration nulle en tampon, en fonction du pH aux diverses températures étudiées.

Aux pH inférieurs à 6, le palier observé correspond à une attaque directe de l'eau selon le schéma 1.

$$H_3C{-}C_6H_4{-}SO_2{-}\overset{+}{N}C_3H_3N{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{k_0} H_3C{-}C_6H_4{-}SO_2{-}OH + H\overset{+}{N}C_3H_3N{-}CH_3$$

Schéma 1

La valeur de k_0 (4.10^{-3} mn^{-1} à 25°) est du même ordre de grandeur que celle obtenue ($2,3.10^{-3}$ mn^{-1} à 25°) pour l'attaque de l'eau sur la forme protonée du tosyl imidazole, les deux groupes partants N-méthyl imidazole et imidazole étant de labilité voisine. Par contre, les effets isotopiques $k_{0(H_2O)}/k_{0(D_2O)}$ sont différents : 2,5 pour TsImMe et 1,9 pour TsIm.



Vitesses d'hydrolyse, extrapolées à concentration nulle en tampon, en fonction du pH, à force ionique 0,16.

▲ TsIm (eau + 2 % dioxanne);

● $TsImCH_3^+$ (eau).

Aux pH compris entre 6 et 7,50, les valeurs de k_{obs} correspondent à l'équation cinétique :

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH^-}[OH^-]$$

$[OH^-]$ désignant la concentration de OH^-.

Aux pH supérieurs à 7,50, le terme k_0 devient très petit devant $k_{OH^-}[OH^-]$ et la courbe log $k = f$(pH) est une droite de pente 1. La réaction consiste alors essentiellement en une attaque directe de OH^- selon le schéma 2.

$H_3C-C_6H_4-SO_2-\overset{+}{N}(Im)N-CH_3$ (OH^-) $\xrightarrow{k_{OH^-}}$ $[N(Im)N-CH_3 + H_3C-C_6H_4-SO_2-OH]$ $\longrightarrow$ $H\overset{+}{N}(Im)N-CH_3 + H_3C-C_6H_4-SO_3^-$

Schéma 2

Une étude à diverses températures nous a permis de calculer les entropies et enthalpies d'activation en milieu acide (réaction 1) et basique (réaction 2).

Le tableau suivant donne les valeurs des constantes de vitesse :

t (°C)	5	10	15	25	40	50
$10^3 k_0$ (mn^{-1})........	–	0,77	1,24	4	20	46
$10^{-4} k_{OH^-}$ (M^{-1}.mn^{-1})........	2,1 ± 0,2	–	4,8 ± 0,2	10,8	36,4	–

En milieu acide : $\Delta H^{\neq} = 18{,}0 \pm 0{,}3$ kcal, $\Delta S^{\neq} = -17 \pm 1$ u. e.;
» basique : $\Delta H^{\neq} = 13{,}5 \pm 0{,}5$ kcal, $\Delta S^{\neq} = -2 \pm 2$ u. e.

Aux pH étudiés la réaction est catalysée par la forme basique des tampons :

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH^-}[OH^-] + k_B[B].$$

Pour les tampons utilisés les constantes k_B sont résumées dans le tableau suivant :

	Acétate	Phosphate acide	N-méthyl imidazole	TRIS
pK ([a])........	4,76	6,81 ([4])	6,95	8,08
k_B (M^{-1}.mn^{-1})........	1,45 ± 0,07	6,64 ([b]) ± 0,3	0,32 ± 0,02	9,5 ± 0,4

([a]) pK thermodynamiques ([3]).
([b]) Correction statistique faite.

Une étude plus approfondie de la nature de cette catalyse est en cours; elle peut en effet provenir de la superposition d'une catalyse générale et d'une catalyse nucléophile.

L'interprétation de l'ensemble de ces résultats ainsi que la comparaison avec les dérivés acétylés et phosphorylés du N-méthyl imidazole [([5]), ([6]), ([7]), ([8])] feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 4 octobre 1971.
([1]) P. Voisin, P. Monjoint, M. Laloi-Diard et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 322.
([2]) C. Jozefczak, G. Bram et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 553.
([3]) G. Kortum, W. Vogel et K. Andrussow, *Dissociation constants of organic acids in aqueous solution*, Butterworths, 1961; D. D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, Butterworths, 1965.
([4]) R. G. Bates et S. F. Acree, *J. Res. N. B. S.*, 34, 1945, p. 373.
([5]) W. P. Jencks et J. Carriuolo, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1272 et 1280.
([6]) W. P. Jencks et R. Wolfenden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4396.
([7]) W. P. Jencks et D. G. Oakenfull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 178.
([8]) E. Guibe-Jampel, M. Wakselman et M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1308.

Laboratoire de Chimie organique biologique, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Bât. 420, 91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction d'une ramification sur les hydrates de carbone par l'intermédiaire du groupement dithianyle*-1.3. Note (*)

de Mlle **Anne-Marie Sepulchre**, MM. **Gabor Lukacs**, **Georges Vass** et **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'ouverture stéréospécifique des époxydes **2** et **3** par le lithio-2 dithianyl-1.3 conduit aux composés **4** (50 %) et **9** (30 %) respectivement. Le groupement dithianyle-1.3 ainsi introduit, peut facilement être transformé, soit en un groupement formyle, soit en un groupement méthyle : l'hydrolyse du composé **4** conduit au composé **6** et la désulfurisation de **9** au composé **10.** La conformation des divers composés décrits a été établie par spectrométrie de RMN.

Bien que des progrès appréciables aient été réalisés récemment pour la synthèse d'hydrates de carbone à chaînes ramifiées composants des antibiotiques [1], de nouvelles voies synthétiques semblent désirables dans ce domaine. C'est pourquoi l'emploi du « lithio-2 dithianyl-1.3 » [2] carbanion du type **1**, a retenu notre attention. L'action de ce réactif **1** sur les fonctions époxyde, aldéhyde, cétone, etc. permet la formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone.

Dans cette Note nous décrivons l'ouverture par le lithio-2 dithianyl-1.3 de deux époxydes : l'anhydro-2.3 *O*-benzylidène-4.6 *α-D* mannopyrannoside de méthyle **2** et l'anhydro-2.3 *O*-benzylidène-4.6 *α-D*-allopyrannoside de méthyle **3**.

1 **2** **3**

L'action du lithio-2 dithianyl-1.3 **1** (R = H) sur une quantité équimolaire du dérivé **2** dans le tétrahydrofuranne anhydre, conduit au *O*-benzylidène-4.6 désoxy-3 *C*-(dithianyl-1.3)-3 *α-D*-altropyrannoside de méthyle **4**, dérivé cristallin obtenu avec un rendement de 50 % [F 195-197°, $[\alpha]_D + 112°$ (*c* 2,27; $CHCl_3$)]. Lépoxyde de départ **2** n'ayant pas réagi peut également être récupéré (30 %). La structure et la conformation du dérivé **4** ont été établies d'après des données spectrales (masse et RMN) de son *O*-acétate-2 **5** qui se présente sous la forme d'un sirop. Le spectre de RMN du *O*-acétyl-2 *O*-benzylidène-4.6 désoxy-3 *C*-(dithianyl-1.3)-3 *α-D*-altropyrannoside de méthyle **5** (tableau) est entièrement en accord avec la structure proposée.

Le composé **4**, après traitement par l'oxyde de mercure et le trifluoroéthérate de bore dans le tétrahydrofuranne aqueux ([3]) conduit au *O*-benzylidène-4.6 désoxy-3 *C*-formyl-3 *α-D*-altropyrannoside de méthyle **6** [F 125-130°, $[\alpha]_D + 67°,4$ (*c* 0,94; $CHCl_3$] (Rdt 80 %), caractérisé sous forme de dérivé *p*-nitrophénylhydrazone cristallin **7** [F 122-124°, $[\alpha]_D + 49°,5$ (*c* 0,77; AcOEt)].

TABLEAU

Spectres de RMN à 100 MHz *des composés* **5, 9** *et* **10.**

Composés	Solvant	Déplacements chimiques (δ) (10^{-6}) H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_{6e}	H_{6a}	$H_{2'}$
5	C_6D_6	4,54	5,88	2,8	–	–	–	3,5	4,95
9	C_6D_6	5,1	2,92	5,96	3,8	4,46	4,18	3,52	3,7
10	$CDCl_3$	4,36	2,3	5	3,78	4,24	4,18	3,67	–

Composés	Constantes de couplage (Hz) $J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6e}$	$J_{5,6a}$	$J_{6e,6a}$		
5	1,5	2,5	4	–	–	–	–	$J_{3,2'}$	10
9	<1	2,5	3	9,5	5	10	10	$J_{2,2'}$	9,5
10	–	2,5	3	9	–	11	11	J_{2,CH_3}	8

Par traitement d'une solution d'anhydro-2.3 *O*-benzylidène-4.6 *α-D*-allopyrannoside de méthyle **3**, par une quantité équimolaire de lithio-2 dithianyl-1.3 **1** (R = H), dans le tétrahydrofuranne anhydre, suivie d'une acétylation du mélange réactionnel l'*O*-acétyl-3 *O*-benzylidène -4.6 désoxy-2 *C*-(dithianyl-1.3)-2 *α-D*-altropyrannoside de méthyle **9** est isolé avec un rendement de 30 % [F 78-80°, $[\alpha]_D + 33°$ (*c* 0,94; $CHCl_3$)]. L'époxyde **3** n'ayant pas réagi peut être isolé avant le processus d'acétylation (45 %).

La structure du composé **9** se déduit d'une manière univoque de son spectre de RMN (tableau). D'autre part, la position du groupement dithianyle-1.3 ainsi que la configuration *D-altro* attendue pour le composé **9**, ont été confirmées par une désulfurisation. Par action du nickel de Raney sur le dérivé **9**, on isole un composé déjà connu ([4]), le *O*-acétyl-3 *O*-benzylidène-4.6 désoxy-2 *C*-méthyl-2 *α-D*-altropyrannoside de méthyle **10** [F 119-120°, $[\alpha]_D + 89°,2$ (*c* 1,76; $CHCl_3$)]. Or dans la littérature ([4]) le point de fusion donné pour ce composé **10** est 65-66° alors que la valeur de $[\alpha]_D$ citée (+86°,5) est très proche de notre valeur (+ 98°,2). A cause de ce désaccord sur le point de fusion, le spectre de RMN du composé **10** a été étudié (tableau) et il est parfaitement en accord avec la structure proposée pour **10**.

Il faut noter de plus que la désacétylation du composé **10** conduit au *O*-benzylidène-4.6 désoxy-2 *C*-méthyl-2 α-*D*-altropyrannoside de méthyle **11** [F 111-112°, $[\alpha]_D + 113°$ (*c* 0,64; $CHCl_3$); litt. (4), (5), F 110-111°, $[\alpha]_D + 120°,8$ (*c* 1; $CHCl_3$)]; nos valeurs et celles données par la littérature sont pour ce composé **11** très similaires.

4 R′=DTN;	R=H	**8** R′=DTN;	R=H
5 R′=DTN;	R=Ac	**9** R′=DTN;	R=Ac
6 R′=CHO;	R=H	**10** R′=CH_3;	R=Ac
7 R′=CH=N−NHΦ-NO_2;	R=H	**11** R′=CH_3;	R=H

DTN=

L'introduction et les modifications ultérieures du groupement dithianyle-1.3 sur d'autres groupements fonctionnels que l'époxyde, en particulier sur le carbone anomérique des hydrates de carbone, seront rapportées ultérieurement [(6), (7), (8)].

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) J. S. Brimacombe, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10, 1971, p. 236.

(2) E. J. Corey et D. Seebach, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 4, 1965, p. 1075; D. Seebach, *Synthesis*, 1, 1969, p. 17.

(3) E. Vedejs et P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 366.

(4) M. Sharma et R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 757.

(5) T. D. Inch et G. J. Lewis, *Carbohyd. Res.*, 15, 1970, p. 1.

(6) Les composés décrits dans ce Mémoire ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

(7) M. le Professeur E. Lederer s'est intéressé à ce travail et le Docteur R. D. Guthrie a eu avec nous des discussions fructueuses.

(8) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Ligue nationale française contre le Cancer.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des cétones α-cyclopropaniques par l'hydrure de tributylétain : orientation de l'ouverture du cycle.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Godet** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Henri Normant.

Le sens d'ouverture du cycle des cétones α-cyclopropaniques, sous l'action de l'hydrure de tributylétain, en présence d'initiateurs radicalaires, ne semble pas gouverné par la stabilité des radicaux pouvant se former. Par contre, l'ensemble des résultats est interprété en tenant compte, en premier lieu, des facteurs stéréo-électroniques, ensuite des effets polaires de l'addition radicalaire.

Nous avons récemment montré que l'action de l'hydrure de tributylétain sur les cétones α-cyclopropaniques, sous l'influence d'initiateurs radicalaires, conduit à une réduction avec ouverture de cycle, et proposé le mécanisme suivant [1] :

Ce schéma permettait, en particulier, d'interpréter le sens d'ouverture du cycle de la diméthyl-2.2 cyclopropylméthylcétone par la différence de stabilité des radicaux pouvant se former [1].

En réalité, les résultats obtenus par la suite (quelques-uns sont consignés dans le tableau ci-dessous) nous amènent à la conclusion que le sens d'ouverture du cycle ne serait pas gouverné par la stabilité des radicaux engendrés, mais plutôt par des impératifs stéréoélectroniques et les effets polaires de l'addition radicalaire. Ces réductions ont été réalisées en utilisant l'AIBN comme initiateur radicalaire.

On note, en particulier que, compte tenu de la stabilité des radicaux intermédiaires, **1** devrait plutôt conduire à la cycloheptanone de même que **3** et **5** devraient donner essentiellement les cétones linéaires.

L'importance des effets stéréoélectroniques a déjà été reconnue à plusieurs reprises dans le cas de la réduction des cétones α-cyclopropaniques par les métaux dans l'ammoniac liquide [(2) à (5)]. Il nous semble très vraisemblable que l'ouverture du cycle intervient en une seule étape, à travers

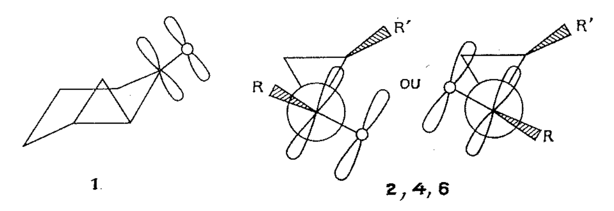
TABLEAU

		Cétones α-cyclopropaniques	Produits de réduction
1.			
2.	*cis*	CH_3–(cyclopropane)–$\underset{\|\|}{C}(O)$–CH_3	n-C_4H_9–$C(=O)$–CH_3 (90 %) + i-C_4H_9–$C(=O)$–CH_3 (10 %)
3.	*trans*	»	» (15 %) + » (85 %)
4.	*cis*	CH_3–(cyclopropane)–$C(=O)$–n-C_4H_9	n-C_4H_9–$C(=O)$–n-C_4H_9 (97 %) + i-C_4H_9–$C(=O)$–n-C_4H_9 (3 %)
5.	*trans*	»	» (35 %) + » (65 %)
6.	*cis*	C_6H_5–(cyclopropane)–$C(=O)$–CH_3	$C_6H_5(CH_2)_3$–$C(=O)$–CH_3
7.	*trans*	»	»

un état de transition dans lequel se développe une double liaison carbone-carbone, ce qui impose un recouvrement entre les orbitales p du carbonyle et une liaison cyclopropanique :

+ $R_3Sn\bullet$ → [... SnR_3]$^\bullet$ → ... $OSnR_3$

La conformation stable de **1** est telle que seule la liaison 2-7 est en position de recouvrement avec les orbitales du carbonyle; de même pour **2**, **4** et **6**, on peut considérer, en accord avec W. G. Dauben [4], que l'interaction stérique entre les substituants en position *cis* favorise les conformations qui conduisent finalement aux produits de réduction linéaires.



1 **2, 4, 6**

Un même raisonnement justifie le résultat obtenu avec la diméthyl-2.2 cyclopropylméthylcétone [1].

Dans le cas des cétones de configuration *trans*, **3**, **5** et **7**, il ne peut y avoir d'interaction stérique et, par conséquent, aucune conformation particulière n'est favorisée : le recouvrement d'orbitales est également probable avec

l'une ou l'autre liaison du cycle. Rappelons, en outre, que la stabilité des radicaux intermédiaires n'explique pas les résultats de **3** et **5**. Dans ces trois cas, on peut penser que le sens d'ouverture du cycle est régi par les effets polaires de l'addition radicalaire; en effet, en chimie des hydrures organostanniques, un certain nombre de résultats ne se justifient que par l'intervention d'importants effets polaires dus au caractère nucléophile marqué du radical R_3Sn [(6), (7)].

Dans ces conditions, on est amené à considérer un état de transition avec des structures limites à charges séparées, et à admettre que son énergie est directement liée à la stabilité de la contribution polaire.

+R3Sn. → [O--SnR3 ↔ δ− δ+ O SnR3] → OSnR3

CH3 δ− O δ+ SnR3 plus stable que δ− CH3 O δ+ SnR3

δ− C6H5 O δ+ SnR3 plus stable que C6H5 δ− O δ+ SnR3

En conclusion, le sens d'ouverture des cétones α-cyclopropaniques, au cours de leur réaction radicalaire avec l'hydrure de tributylétain, ne semble pas régi par les stabilités relatives des radicaux pouvant se former.

Dans le cas où les substrats étudiés présentent des conformations privilégiées, ce sont les facteurs stéréoélectroniques qui s'avèrent les plus importants. Lorsque plusieurs conformations peuvent être envisagées, on doit considérer que l'effet polaire de la réaction radicalaire détermine la stabilité des différents états de transition.

(*) Séance du 4 octobre 1971.
(1) M. Pereyre et J. Y. Godet, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3653.
(2) T. Norin, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1289.
(3) W. G. Dauben et R. E. Wolf, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 374.
(4) W. G. Dauben et R. E. Wolf, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2361.
(5) R. Fraisse-Julien et C. Fréjaville, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4449.
(6) L. W. Menapace et H. G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3047.
(7) H. G. Kuivila et E. J. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 571.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33-Talence, Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Simmons-Smith en série terpénique bicyclique.* Note (*) de MM. **Claude Filliatre** et **Christian Guéraud**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de Simmons-Smith est appliquée aux pinènes α et β. La réactivité est comparée à celle d'alcools insaturés. Le cas particulier du verbénène est envisagé. La RMN peut donner des indications sur la structure des produits tricycliques obtenus.

Il est connu que la réaction de Simmons et Smith, qui permet le passage d'un composé éthylénique à un cyclopropane par l'action du diiodométhane et du couple zinc-cuivre, est facilitée par la présence d'un groupe hydroxyle à proximité du site réactionnel. Nous nous sommes proposés d'étudier cette réaction, en série terpénique bicyclique, en l'appliquant à des produits insaturés possédant ou non un groupe hydroxyle.

Le couple zinc-cuivre est préparé selon la méthode de Shank et Schechter [1]. La réaction sur l'hydrocarbure est effectuée en utilisant un rapport réactif organométallique sur oléfine égal à 1, tandis que pour un alcool éthylénique ce rapport est égal à 2, selon les indications de Dauben et Berezin [2] qui suggèrent la formation probable d'un complexe entre l'hydroxyle et le réactif organométallique. L'assistance de la réaction par un groupement hydroxyle augmente le rendement et peut rendre l'addition stéréospécifique.

CH_2R

a, R=H
b, R=OH
c, $R=CH_2OH$

(I)

CH_3 α, CH_3 β, CH_3 γ, 1, 2, 3, 4

A partir de l'α-pinène (I *a*) la réaction conduit avec un rendement de 12 % au *méthano*-2.3 *pinane* (II) : É_{36} 78°C; n_D^{20} 1,4782. Analyse : $C_{11}H_{18}$, calculé %, C 88,00; H 12,00; trouvé %, C, 87,96; H 12,05. Le produit présente en infrarouge les absorptions caractéristiques du cycle en C 3 et en RMN un système complexe entre 0,1 et 0,9.10^{-6}. Si la réaction est appliquée au myrténol (I *b*), le *méthano*-2.3 *pinanol*-10 (III) est obtenu avec un rendement de 80 %; il est isolé de l'alcool de départ par chromatographie préparative : $\text{É}_{0,1}$ 60°C; n_D^{20} 1,5050. Analyse : $C_{11}H_{18}O$, calculé %, C, 79,52; H 10,84; trouvé %, C 79,18; H 10,82.

L'application de la réaction au nopol (I *c*) permet d'obtenir le *méthano*-2.3 *méthylol*-10 (IV) avec un rendement de 18 %. $\text{É}_{0,1}$ 92°C; n_D^{20} 1,5022. Analyse : $C_{12}H_{20}O$, calculé %, C 80,00; H 11,11; trouvé %, C 79,47; H 11,05.

Il apparaît donc que le myrténol est très réactif. Non seulement la double liaison est en α, β de l'hydroxyle, mais le groupe $-CH_2OH$ est libre en rotation, ce qui lui permet de se placer dans la position la plus favorable à la formation du complexe intermédiaire. Lorsque la liaison éthylénique est en β, γ de l'hydroxyle (nopol), le rendement n'est que légèrement supérieur à celui obtenu à partir de l'α-pinène.

Une structure possible peut être proposée pour les dérivés cyclopropaniques ainsi synthétisés, par analogie de leur spectres RMN avec ceux des composés obtenus par réduction des produits de départ. En effet, Nakagawa et Saito ([3]) étudiant l'anisotropie magnétique de systèmes cyclobutaniques, ont résumé les déplacements chimiques des méthyles α, β, γ des pinanes ainsi que ceux des méthyles β et γ d'autres dérivés de la série. Les auteurs indiquent que la position du signal dû au méthyle α n'est pas grandement affecté par les substituants en 2, 3 et 4 tandis que les déplacements chimiques des méthyles β et γ subissent leur influence. Pour les composés à configuration *cis* (positions repectives du gem-diméthyle et du méthyle ou du substituant en 2) les signaux correspondant aux méthyles β et γ sont déplacés vers les champs plus faibles que ceux de l'isomère *trans*; il en résulte un $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ de 10,8 à 13,2 Hz pour les structures *cis* et de 21,6 Hz pour les structures *trans* (*voir* tableau indiquant les déplacements chimiques des méthyles en parties par million).

Les valeurs des déplacements chimiques et des $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ nous permettent de penser que les produits tricycliques synthétisés sont de configuration *cis*. Dans le cas contraire le Me β serait dans le cône de blindage du cyclopropane donc déplacé vers les champs forts, ce qui entraînerait un $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ supérieur à celui observé pour le *trans*-pinane. De plus, la structure proposée paraît raisonnable si l'on considère la gêne stérique due au gem-diméthyle lors de l'approche du complexe.

a, R=H
b, R=OH

(V) (VI) (VII)

La réaction de Simmons-Smith a également été appliquée à des composés terpéniques possédant une double liaison juxtacyclique. C'est ainsi qu'à partir du β-pinène (V *a*) le *méthano*-2.10 *pinane* (VI) est obtenu avec un rendement de 35 %. $\acute{E}_{25}$ 80°C; n_D^{20} 1,4762. Analyse : $C_{11}H_{18}$, calculé %, C 88,00; H 12,00; trouvé %, C 87,79; H 12,07. Lorsque la réaction est appliquée au pinocarvéol (V *b*), le *méthano*-2.10 *pinanol*-3 (VII) est obtenu avec un rendement de 62 %. $\acute{E}_{0,02}$ 62°C; n_D^{20} 1,4997. Analyse : $C_{11}H_{18}O$,

TABLEAU

	Me α	Me β	Me γ	$\Delta\nu_{\alpha\beta}$ (Hz)		Me α	Me α	$\Delta\nu_{\alpha\beta}$ (Hz)
(3)	1,20	1,02	1,01 (*d*)	10,8	CH_2OH (3)	1,17	0,95	13,2
(3)	1,20	0,84	0,87 (*d*)	21,6	CH_2OH (3)	1,22	0,86	21,6
(II)	1,26	1,05	1,07	12,1	CH_2OH (III)	1,26	0,97	17,4
(VIII)	1,35	0,86	–	29,4	CH_2-CH_2OH	1,20	1,02	10,8
(IX)	1,27	1,00	–	16,2	CH_2-CH_2OH	1,20	0,84	21,6
(X)	1,25	1,16	–	5,4	CH_2-CH_2OH (IV)	1,27	1,07	12,0

calculé %, C 79,52; H 10,84; O 9,63; trouvé %, C 78,97; H 10,86; O 9,84. Comme précédemment la présence de l'hydroxyle en α, β de la double liaison augmente notablement sa réactivité. En comparaison avec la série de l'α-pinène, la double liaison juxtacyclique est plus réactive, aucun effet stérique gênant l'approche du couple. Le pinocarvéol est cependant moins réactif que le myrténol; la structure *trans* du produit de départ peut être responsable de ce résultat, la position du groupe OH quasi équatoriale est moins favorable qu'en position axiale ([2]).

Afin de préciser la réactivité respective d'une double liaison en position intracyclique et juxtacyclique, nous avons appliqué la réaction de Simmons-Smith au verbénène (VIII) préparé selon Zweifel et Whitney ([4]). L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse et l'on note

après 4 h la disparition du verbénène au profit d'un produit identifié au *méthano*-2.10 *pinène*-3 (IX). $\acute{E}_{26}$ 75°C; n_D^{20} 1,4873. La réaction étant poursuivie, le produit précédent est transformé en *diméthano*-2.10-3.4 *pinane* (X). $\acute{E}_{26}$ 78°C; n_D^{20} 1,4921. Après 96 h de réaction les deux produits précédents sont en quantités voisines; il en résulte une réactivité très importante de la double liaison 2.10. La conjugaison avec la double liaison 3.4 stabilisant l'état de transition du complexe, peut être responsable de cette réactivité plus importante que celle du β-pinène. Les résultats RMN laissent supposer que le cycle en 3.4 de (X) est en *trans* par rapport au gem-diméthyle, le $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ observé étant faible (5,4 Hz). Dans le cas contraire, nous aurions un effet de blindage important qui tendrait à déplacer le Me β vers les champs forts et le $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ serait important.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) R. S. Shank et H. Schechter, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1825.
(2) W. G. Dauben et G. H. Berezin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 468.
(3) N. Nakagawa et S. Saito, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1003.
(4) G. Zweifel et C. C. Whitney, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 12.

École Nationale Supérieure de Chimie, Chimie appliquée, Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements d'ylures de sulfonium propargyliques et alléniques.* Note (*) de MM. **Louis Veniard** et **Guy Pourcelot**, présentée par M. Henri Normant.

La formation d'ylures de sulfonium des deux types

$$R—\bar{C}H—\overset{+}{S}(R')—CH(R'')C{\equiv}CH \quad \text{et} \quad R—\bar{C}H—\overset{+}{S}(R')—C(R'')=C=CH_2$$

a été envisagée suivant deux voies différentes : action d'une base sur des sels de sulfonium insaturés et action du diazométhane en présence de chlorure cuivreux sur les thioéthers insaturés correspondants. La transposition, *in situ*, de ces ylures conduit à des thioéthers insaturés dont l'inversion de structure suggère un mécanisme intramoléculaire SNi′ de type Sommelet-Hauser.

La transposition d'ylures de sulfonium portant un radical allylique [(1) à (6)] ou un radical isoélectronique [(7), (8)] du groupement allyle a fait l'objet de travaux récents. Un seul exemple a été reporté en série propargylique (9) et à notre connaissance aucun travail n'a été signalé en série allénique.

La présente Note a pour objet de présenter les premiers résultats obtenus dans le réarrangement des ylures de sulfonium propargyliques et alléniques formés intermédiairement :

— soit par l'action d'une base sur les sels de sulfonium propargyliques préalablement isolés (méthode A);

— soit par l'action du diazométhane en présence de sel de cuivre sur les thioéthers insaturés décrits précédemment (10) (méthode B).

Méthode A. — 1re *étape : Préparation des sels de sulfonium propargyliques.* — L'obtention des sels de sulfonium du type **2** est aisée à partir des thioéthers insaturés correspondants **1** et du sulfate de méthyle.

$$\text{(I)} \quad \underset{\mathbf{1}}{R—CH_2—S—\underset{R'}{\underset{|}{C}H}—C{\equiv}CH} + SO_4(CH_3)_2 \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{R—CH_2—\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{X^-}{\overset{+}{S}}}}—\underset{R'}{\underset{|}{C}H}—C{\equiv}CH}$$

$$X^- = \bar{O}SO_3CH_3$$

La réaction, exothermique, est rapide en l'absence de solvant. Les sels obtenus surfondus avec de bons rendements sont fortement hygroscopiques,

très solubles dans l'eau et ne cristallisent que rarement. Le tableau I résume les conditions de préparation des composés **2**.

TABLEAU I

$$R—CH_2—\overset{+}{S}(CH_3)—CH(R')—C\equiv CH, \quad \bar{O}SO_3CH_3$$

R	R′	Temps (h)	Solvant	Rdt (%)
H	H.............	2	benzène	90
		# 10 mn	sans	
CH_3	H..............	2	benzène	90
C≡CH	H..............	12	benzène	98
C_6H_5	H..............	24	sans	95
C_6H_5	CH_3...........	48	sans	95

2ᵉ *étape : Action d'une base sur les sels de sulfonium* **2** *:*

(II)

X^-, $R—CH_2—\overset{+}{S}(CH_3)—CH(R')—C\equiv CH$ (**2**) $\xrightarrow{B^-}$ [**3**] ⟶ $R—CH(SCH_3)—CH=C=CHR'$ (**4**)

2 ⇅ B^- ; **4** ⇸ **6** (B^-)

X^-, $R—CH_2—\overset{+}{S}(CH_3)—C(R')=C=CH_2$ (**4**) ⟶ [**5**] ⟶ $R—CH(SCH_3)—CH_2—C\equiv C—R'$ (**6**)

R=H, C≡CH, C_6H_5 R′=H, CH_3

Le sel de sulfonium **2** en solution dans l'eau (0,1 M dans 30 cm³) est traité par une solution aqueuse de soude (75 cm³, 2 N) ou de carbonate de sodium. La solution laisse déposer rapidement et quantitativement le mélange des deux thioéthers isomères **4** et **6** qui peuvent être séparés et isolés. Dans les mêmes conditions opératoires, il a été vérifié qu'il n'y a pas isomérisation de **4** en **6** ou *vice versa.* Pour expliquer la structure des produits formés, il semble raisonnable de proposer le schéma réactionnel (II).

TABLEAU II

R	R′	% isomère 4	% isomère 6
C_6H_5	H..................	50	50 (*) (*a*)
C_6H_5	CH_3................	0	100
C≡CH	H..................	25	75 (*) (*b*)

(*) Séparation des deux isomères par chromatographie préparative sur gel de silice (*a*) éluant : pentane ; (*b*) éluant : hexane-pentane (1 : 1).

Le composé propargylique **2**, sous l'influence de la base B^-, conduit à la formation parallèle de l'ylure propargylique **3** correspondant et de l'ylure allénique isomère **5**, ce dernier par l'intermédiaire d'une prototropie propargyl-allénylique au niveau du sel de sulfonium **2**. Ensuite, une transposition des deux ylures **3** et **5**, suivant un mécanisme concerté (type Sommelet-Hauser ou SNi′), conduirait respectivement aux composés finaux **4** et **6**. Ce mécanisme concerté a été envisagé précédemment [(1) à (9)].

Les proportions respectives des deux thioéthers obtenus dépendent de la nature des radicaux R et R′ (tableau II).

Méthode B. — Une solution éthérée de diazométhane à — 10° est ajoutée, goutte à goutte et sous agitation, à une quantité stœchiométrique du thioéther insaturé en solution dans l'éther à — 10° en présence d'une quantité catalytique de chlorure cuivreux.

Thioéthers propargyliques :

(III)

$$\underset{\mathbf{7}}{R-S-CH_2-C\equiv CH} \xrightarrow[CuCl]{CH_2N_2} \left[\underset{\mathbf{8}}{R-\overset{+}{S}(\overset{-}{C}H_2)-CH_2-C\equiv CH} \right] \longrightarrow$$

$$\underset{\mathbf{9}}{R-S-CH_2-CH=C=CH_2} \xrightarrow[CuCl]{CH_2N_2} \left[\underset{\mathbf{10}}{R-\overset{+}{S}(\overset{-}{C}H_2)-CH_2-CH=C=CH_2} \right] \longrightarrow$$

$$\underset{\mathbf{11}}{R-S-CH_2-C(=CH_2)-CH=CH_2} \xrightarrow[CuCl]{CH_2N_2} \left[\underset{\mathbf{12}}{R-\overset{+}{S}(\overset{-}{C}H_2)-CH_2-C(=CH_2)-CH=CH_2} \right] \longrightarrow$$

$$\underset{\mathbf{13}}{R-S-CH_2-CH_2-C(=CH_2)-CH=CH_2}$$

$R = CH_3, pClC_6H_4$

Dans les conditions précédentes, le composé propargylique du type **7** conduit à un mélange des deux composés **9** et **11** qui peuvent être isolés dans les proportions respectives de 80 : 20 ($R = CH_3$ et p-ClC_6H_4, Rdt global : 25 à 30 %).

Si le mélange de **9** et **11**, dans les proportions 80 : 20, est placé dans les mêmes conditions opératoires, il apparaît alors un nouveau mélange formé des trois composés **9**, **11** et **13** dont les proportions 40 : 40 : 20 sont établies par examen du spectre RMN.

Pour expliquer ces résultats et en particulier la structure des diènes formés, il semble raisonnable d'admettre la suite de réactions successives (III), avec formation des ylures intermédiaires **8**, **10** et **12** qui se transposeraient suivant le même mécanisme concerté envisagé dans la méthode A.

Thioéthers alléniques. — Le même mode opératoire appliqué au thioéther allénique **14** conduit au seul composé homopropargylique **15** (réaction IV) avec un rendement égal à 25 %.

$$\text{(IV)}\quad \underset{\mathbf{14}}{C_6H_5{-}S{-}CH{=}C{=}CH_2} \xrightarrow[\text{CuCl}]{CH_2N_2} \left[\underset{\mathbf{15}}{C_6H_5{-}\overset{+}{S}(CH_2^{-}){-}CH{=}C{=}CH_2}\right] \longrightarrow$$

$$\underset{\mathbf{16}}{C_6H_5-S-CH_2-CH_2-C\equiv CH}$$

L'attribution des structures des différents composés obtenus par les méthodes A et B a été faite par les moyens habituels : examen spectrographique RMN, infrarouge et ultraviolet après isolement des produits (séparation par chromatographie dans le cas des mélanges) ou par comparaison avec des échantillons authentiques préparés par une voie non équivoque.

En résumé, de ces premiers résultats il est raisonnable d'envisager pour la transposition des ylures de sulfonium propargyliques et alléniques, dans les conditions expérimentales précitées, un mécanisme concerté du type SNi′. En effet, d'une part il y a inversion de la chaîne insaturée avec migration d'un système d'électrons π, d'autre part il n'a pas été mis en évidence de produits finaux correspondant, soit à une transposition **1, 2**, soit à un doublement d'un même radical provenant d'une rupture homolytique d'une liaison soufre-carbone, ce dernier résultat rendant peu probable un mécanisme par intermédiaire biradicalaire [(8), (11)].

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) R. B. Bates et D. Feld, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 417.
(2) B. M. Trost et R. La Rochelle, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3327.
(3) J. E. Baldwin, R. E. Hackler et D. P. Kelly, *Chem. Comm.*, 1968, p. 537.
(4) J. E. Baldwin et R. E. Hackler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3646.
(5) G. M. Blackburn, W. D. Ollis J. D. Plackett, C. Smith et I. O. Sutherland, *Chem. Comm.*, 1968, p. 186 et 1261.
(6) W. Kirmse et M. Kapps, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 994 et 1004.
(7) K. W. Ratts et A. N. Yao, *J. Org. Chem.*, 1968, p. 70.
(8) U. Schöllkopf, J. Schossif et C. Ostermann, *Ann. Chem.*, 1970, p. 158.
(9) J. E. Baldwin, R. E. Hackler et D. P. Kelly, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1083.
(10) G. Pourcelot et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3032.
(11) U. Schöllkopf, *Ang. Chem. Ed. Int.*, 1970, p. 763.

Laboratoire de
Recherches de Chimie organique,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acyl et aroylméthylènetriphénylphosphorannes sur les cétones α-carbonylées.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction des $\Phi_3P = CHCOR$ avec les cétones α-carbonylées (benzile, isatine, acénaphtoquinone) conduit aux éthyléniques γ-dicarbonylés.

Les ylures bétaïniques **1**

$\phi_3 P{=}CH{-}C({=}O){-}R \longleftrightarrow \phi_3 \overset{\oplus}{P}{-}CH{=}C(O^{\ominus}){-}R \longleftrightarrow \phi_3 \overset{\oplus}{P}{-}\overset{\ominus}{C}H{-}C({=}O){-}R$

1 (R = CH_3 ou Ar)

ne donnent pas la réaction de Wittig avec les cétones et réagissent difficilement avec les aldéhydes (chauffage prolongé) (¹). Nous nous sommes intéressée au comportement des composés **1** vis-à-vis des cétones α-carbonylées (²). On sait que ces dernières possèdent une réactivité accrue par rapport aux cétones simples et comparable à celle des aldéhydes. Cette propriété est due notamment à la présence d'un groupement électro-attracteur au voisinage du carbonyle cétonique (³).

Les exemples décrits dans la littérature concernant les réactions des composés α-dicarbonylés avec les P-ylures **1** se limitent exclusivement au cas particulier des α-quinones [(⁴), (⁵)]. Nous avons opposé aux ylures **1**

$\phi{-}CO{-}CO{-}\phi$ (**2**) + **1** $\xrightarrow{-\phi_3 PO}$ $\phi{-}CO{-}C(\phi){=}CH{-}CO{-}R$ (**3**)

R=ϕ : **3a** (**3a'** isomère trans)
R=p-C_6H_4Br : **3b**
R=p-$C_6H_4NO_2$: **3c**

4 + **1** $\xrightarrow{-\phi_3 PO}$ **5**

R=CH_3 : **5a**
R=ϕ : **5b**

6 + **1** $\xrightarrow{-\phi_3 PO}$ **7**

R=CH_3 : **7a**
R=ϕ : **7b**
R=p-C_6H_4Br : **7c**

TABLEAU

Matières premières			Produits formés					
Dérivé carbonylé	Ylure 1 R	Conditions opératoires : solvant, durée (h), température	N°	F (°C) solvant de recristallisation	Rdt %	Ultraviolet λ_{max} (nm) EtOH	Structure	Remarques
2	Φ	Φ H, 20, reflux	3 *a′*	127 EtOH	81	258	*trans*	Lit. (7), F 126° Rdt 46 %
		Xylène, 15, reflux	3 *a′* + 3 *a*	–	75	–	*cis* + *trans*	*cis/trans* = 60/40
2	*p*-C_6H_4Br	Xylène, 15, reflux	3 *b*	216 EtOH ou $CHCl_3$	70	238 307	*cis*	Reflux Φ H : pas de réaction
2	*p*-$C_6H_4NO_2$	Xylène, 8, reflux	3 *c*	195 EtOH + Φ H	50	260 315	*cis*	Reflux Φ H : pas de réaction
4	CH_3	CH_2Cl_2, 5, 20°	5 *a*	178 MeOH	57	257 322	*cis*	Reflux Φ H : Rdt 25 % Lit. (9), F 168-171° (*)
4	Φ	Φ H, 8, reflux	5 *b*	189 EtOH ou $CHCl_3$	85	261 336	*cis*	Lit. (10), F 193-194° (*)
6	CH_3	Φ H, 16, reflux	7 *a*	129 EtOH	72	232 278	*cis*	Lit. (5), F 117-119° (*) Rdt 45 %
6	Φ	Φ H, 4, reflux	7 *b*	122 EtOH	88	234 278	*cis*	Lit. (5), F 109-110° (*) Rdt 91 %
6	*p*-C_6H_4Br	Φ H, 16, reflux	7 *c*	209 EtOH + CH_3NO_2	91	233 278	*cis*	–

(*) Stéréochimie non précisée.

trois composés α-dicarbonylés : le benzile, l'isatine et l'acénaphtoquinone. On obtient alors, quel que soit le rapport molaire des réactifs mis en jeu, des dérivés γ-dicarbonylés α, β insaturés. Nous avons ainsi préparé les γ-dicétones **3**, les carbonylméthylèneoxindoles **5** et les carbonylméthylène-acénaphtoquinones **7**.

Le tableau résume les résultats de cette étude.

La géométrie de la double liaison des produits formés a été déterminée à l'aide d'une réaction connue : les composés α, β-éthyléniques dans lesquels deux carbonyles sont en *cis* donnent par l'action de l'hydrazine, à froid, les pyridazines **8** ([6]).

$NH_2-NH_2 \cdot H_2O$ / Et OH → **8**

La formation de **8** à partir d'un isomère *trans* exige des conditions plus énergiques (un chauffage prolongé dans l'acide acétique). Ces déterminations ont été confirmées par l'étude spectrale dans l'ultraviolet-visible (*voir* tableau).

Bauer et Lutz ([7]) ont étudié les relations spectrostructurales des dibenzoylstyrènes. L'isomère *cis* peut être considéré comme une *trans*-benzalacétophénone substituée par un benzoyle; son spectre d'absorption présente deux bandes correspondant respectivement à la benzalacétophénone (λ_{max} 291 nm) et au benzoyle (λ_{max} 234 nm) situés dans deux plans perpendiculaires. Les deux groupements benzoyle de l'isomère *trans* sont coplanaires et son spectre est analogue à celui des dibenzoyléthylènes (une seule bande; λ_{max} 258 nm).

Le procédé décrit dans cette Note conduit, avec de bons rendements, aux produits éthyléniques **3**, **5** et **7** de structure *cis*. La seule exception est la réaction entre le benzile **2** et l'ylure **1** *b* (R = Φ). On obtient, selon la température, soit le produit **3** *a'*, soit le mélange **3** *a* et **3** *a'* (*voir* tableau). On sait que dans cette série, l'isomère *cis* est le plus stable ([7]). Nous avons vérifié que le produit **3** *a'* ne subit pas d'isomérisation thermique dans le xylène (reflux 48 h). Il s'agirait donc de différence de vitesse de décomposition des bétaïnes diastéréoisomères intermédiaires ([8]).

Nous étudions actuellement l'effet du milieu réactionnel sur la stéréochimie des produits obtenus.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

([1]) F. Ramirez et S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 41; S. Trippet et D. M. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1266.

([2]) H. Strzelecka et M. Simalty, *International Symposium of Ylids*, Leicester (G. B.), 14 juillet 1970.

(3) S. M. Mc Elvain et H. G. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 4739.
(4) W. W. Sullivan, D. Ullman et H. Shechter, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 457.
(5) O. Tsuge, M. Tashiro et I. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1969, p. 181.
(6) N. Cambell et N. M. Khana, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. S 33; T. L. Jacobs, *Heterocyclic Chemistry* édité par Elderfield, J. Wiley, 6, 1957, p. 101.
(7) C. R. Bauer et R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5997; G. Cauzzo, U. Mazzucato et A. Foffani, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71, 1962, p. 838.
(8) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 171 (et les références citées).
(9) F. Braude et H. G. Lindwall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 325.
(10) H. G. Lindwall et J. S. Mac Lennan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4739.

C. N. R. S.,
Groupe de Recherche n° 12,
Réactivité et Mécanismes
en Chimie organique,
2, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais,*
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique de* N-(*ω-hydroxyamyl*) *amides*. Note (*) de MM. **André Venot** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

On tente de donner une interprétation de la réaction complexe d'hydrogénation de N-(ω-hydroxylamyl) amides en présence de nickel de Raney. La fonction alcool est déshydrogénée en aldéhyde qui peut être décarbonylé ou peut alcoyler les amides et amines présents dans le milieu. La fonction amide peut être hydrogénolysée ou hydrolysée.

Nous avons indiqué il y a quelques années ([1]) que l'hydrogénation des N-(α-tétrahydropyrannyl) amides à 130-145°, sous pression d'hydrogène et en présence de nickel de Raney, constitue une excellente méthode de préparation de N-(ω-hydroxyamyl) amides. Lorsque l'on essaie de réduire la fonction amide en travaillant à température plus élevée la réaction est complexe. Nous indiquons ci-après (tableau A) les résultats

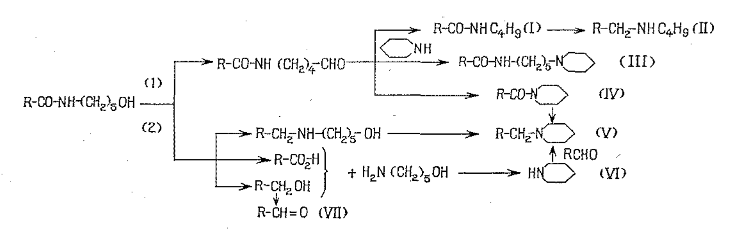
Tableau A. — Hydrogénation de $R—CO—NH—(CH_2)_5OH$.

R	Transf. %	Composition (% en poids) de la fraction transformée					
		$R-CO-NHC_4H_9$	$R-CH_2-NHC_4H_9$	$R-CO-NH(CH_2)_5-N$⬡	⬡$N-CO-R$	⬡$N-CH_2R$	résidus
CH_3	60	33,4	traces	36	traces	16	14,6
nC_3H_7	75	33	1	18	traces	38	10

obtenus par hydrogénation d'ω-hydroxyamylamides à 185° pendant 13 h sous une pression d'hydrogène de l'ordre de 90 atm; le catalyseur employé est le nickel de Raney type W 2 utilisé dans la proportion de 40 % du poids de l'alcoylolamide. Les résultats sont à peu près les mêmes lorsque l'on effectue l'hydrogénation en l'absence de solvant ou en présence de deux volumes de dioxanne. On obtient encore des résultats voisins lorsque l'on utilise comme matière première le N-(α-tétrahydropyrannyl) amide ou le N-(ω-hydroxyamyl) amide qui en dérive par hydrogénolyse du pont époxydique; pourtant la transformation du tétrahydropyrannylamide est terminée en 13 h, tandis que l'hydrogénation, effectuée dans les mêmes conditions, à partir de l'amide alcool n'est pas complète.

Les résultats peuvent être interprétés par la suite de réactions schématisées dans le tableau (B). L'alcoylolamide mis en réaction semble évoluer initialement par deux voies différentes : la déshydrogénation de la fonction alcool primaire (chemin **1**) et la transformation de la fonction amide (chemin **2**).

Tableau B



1. Déshydrogénation de la fonction alcool primaire. — La déshydrogénation de la fonction alcool crée une fonction aldéhyde ([2]) qui peut être décarbonylée ([3]) en N-butylamide (I) qui est en grande partie isolé, une légère fraction est réduite en alcoylbutylamine (II). Cette fonction aldéhyde peut alcoyler la pipéridine formée dans le milieu, d'où l'apparition d'une quantité importante de N-(ω-péridinoamyl) amide (III). La cyclisation du produit intermédiaire conduit à la N-acylpipéridine (IV) dont on ne retrouve que des traces; cet amide peut être réduit à l'état de N-alkylpipéridine (V).

Pour vérifier ce schéma qui repose sur la déshydrogénation de la fonction alcool en aldéhyde nous avons distillé sous 0,5 à 1 mm de mercure le N-(ω-hydroxyamyl) acétamide en présence de 20 ou de 50 % de son poids de nickel de Raney; la température du bain était de 190 à 200°.

Tableau C

CH_3-CO-NH-$(CH_2)_5$OH → CH_3-CO-NH-$(CH_2)_4$-CHO → CH_3-CO-N(cycle)-OH → CH_3-CO-N(cycle)

CH_3-CO-NH-$(CH_2)_4$-CHO → CH_3-CO-NH-$(CH_2)_3$-CH_3

Dans chaque cas nous avons obtenu un mélange de butylacétamide (I, R = CH_3) et de N-acétyl Δ-2-pipéridéine (tableau C), mélange dans lequel le butylacétamide est le constituant le plus abondant (CPV). La formation de N-acétylpipéridéine, hydrogénable en N-acétylpipéridine (IV), est un exemple d'alcoylation d'amide par un aldéhyde ([4]); cette alcoylation s'effectue ici par voie intramoléculaire.

2. Transformation de la fonction amide. — La fonction amide peut être hydrogénée en amine ([5]), d'où la formation d'un ω-alkylaminopentanol qui se cyclise en N-alkylpipéridine (V) ([6]).

Les réactions de N-alkylation d'amides ou d'amines par les aldéhydes ainsi que l'hydrogénation des amides entraînent l'apparition d'eau; à température élevée cette eau hydrolyse la fonction amide avec formation d'acide et d'ω-aminopentanol. Nous avons pu mettre en évidence

dans les produits d'hydrogénation de petites quantités d'acide acétique dont la proportion augmente lorsque l'on utilise l'eau comme solvant; dans les conditions de la réaction l'ω-aminopentanol est cyclisé en pipéridine (VI).

Le N-(ω-hydroxyamyl) amide peut être hydrogénolysé ([5]) en alcool primaire et en ω-hydroxyamylamine; l'alcool est déshydrogéné en aldéhyde (VII) et l'aminoalcool est cyclisé en pipéridine qui est alkylée par les aldéhydes formés dans le milieu.

Pour isoler les produits de réaction on a procédé à une salification des bases en phase aqueuse, ce qui permet d'extraire les amides par l'éther puis le chloroforme; la solution aqueuse de sels d'amines est alcalinisée et extraite à l'éther. On peut alors séparer par distillation les différents amides d'une part et les bases d'autre part. Les produits isolés ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques; les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase vapeur.

Les détails expérimentaux seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) C. GLACET et A. VENOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3131.
(2) R. PAUL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1938, p. 1592.
(3) L. PALFRAY et S. SABETAY, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 108.
(4) A. REICH, *Monasth. Chem.*, 25, 1904, p. 933.
(5) B. WOJCIK et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2419.
(6) A. VENOT et C. GLACET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 718.

Laboratoire de Chimie organique I,
Faculté des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'un polyantimoniate soluble de formule* $(SbO_3^-)_n$. Note (*) de MM. Jean Lefebvre et Jean Lemerle, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'évolution d'une solution aqueuse d'acide antimonique, une espèce condensée très polymoléculaire et fortement ionisée est mise en évidence. En milieu acide, elles se transforme en hauts polymères cristallisables. En milieu basique elle est dégradée en ion monomère Sb $(OH)_6^-$.

Une précédente étude ([1]) a montré qu'une proportion croissante de hauts polymères cristallisables (acide polyantimonique β) est isolée par centrifugation de solutions aqueuses d'acide antimonique au cours de leur évolution.

L'acide antimonique restant en solution durant les toutes premières heures de la maturation est une forme condensée assez peu ionisée qui sera appelée acide polyantimonique α. Au bout de 3 jours d'évolution à 25°C, la concentration de l'antimoine en solution après centrifugation est de l'ordre de 10^{-2} M si la concentration initiale est 0,1 M (concentration exprimée en moles Sb par litre). La courbe de titrage potentiométrique de cette solution par de l'hydroxyde de tétraméthylammonium est identique à celle d'un acide fort, le point équivalent correspondant à un équivalent de base ajouté par antimoine. Cet acide antimonique en solution est donc fortement dissocié et à ce titre présente une certaine analogie avec l'acide antimonique monomère dont la constante de dissociation est grande ($pK_a = 2,5$). Cependant il s'en distingue très nettement par sa réactivité sur les iodures en milieu acide. Alors que le monomère réagit instantanément, cette forme n'est réduite que très lentement (constante de vitesse de pseudo-

Tableau

Acide polyantimonique	Degré d'ionisation en solution aqueuse 0,01 M	Constante de vitesse de réduction par les iodures	Degré de condensation moyen
α	0,1	$2,2.10^{-1}$ mn^{-1}	60
β	0	$2,4.10^{-2}$ »	10^6
γ	1	$1,3.10^{-2}$ »	25

premier ordre en milieu HCl 3 N, KI 5.10^{-2} M, $k = 1,3.10^{-2}$ mn^{-1}). Par cette propriété il se différencie aussi des deux formes polymères α et β, ces dernières étant réduites plus rapidement (tableau).

Il faut considérer cette espèce comme un nouveau polymère de l'acide antimonique que nous appellerons acide polyantimonique γ. Aux molécules d'eau près, l'ion polyantimoniate γ aurait la formule $(SbO_3^-)_n$. Le tableau

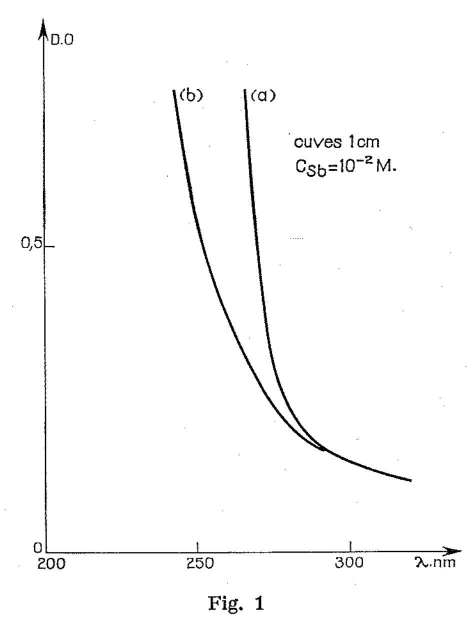


Fig. 1

(*a*) Spectre ultraviolet de $(HSbO_3)_\gamma$.
(*b*) Spectre ultraviolet de $(HSbO_3)_\gamma$ + 1 N $(CH_3)_4OH$ après 1 h de contact à 100°C.

résume les principaux caractères qui différencient les trois acides polyantimoniques mis en évidence. Dans ce travail, le degré de condensation de l'espèce γ ainsi que ses transformations en milieu acide ou basique sont précisés.

Les solutions d'acide antimonique γ sont étudiées par diffusion de la lumière et par ultracentrifugation analytique. Pour ces deux techniques les mesures ont été faites en présence de chlorure de tétraméthylammonium 0,1 M pour annuler les effets de charges dus aux polyanions. L'intensité diffusée par ces solutions antimoniques montre que le soluté a une masse molaire moyenne M_w de l'ordre de 5 000. Par contre, la dissymétrie importante indique une grande polymolécularité du système. Par centrifugation analytique (en centrifugeuse « Beckman » modèle E) on trouve que le coefficient de sédimentation à 20°C est de 3,50 svedberg. D'autre part, la grande

diffusion observée fait prévoir une grande polymolécularité du soluté. Les résultats obtenus par centrifugation analytique confirment ceux obtenus par diffusion de la lumière.

Au cours de la précédente étude (1) il avait été remarqué que le rapport de dissymétrie I_{45}/I_{135} de l'intensité diffusée par les solutions d'acide antimonique après centrifugation préparative varie brusquement lorsque

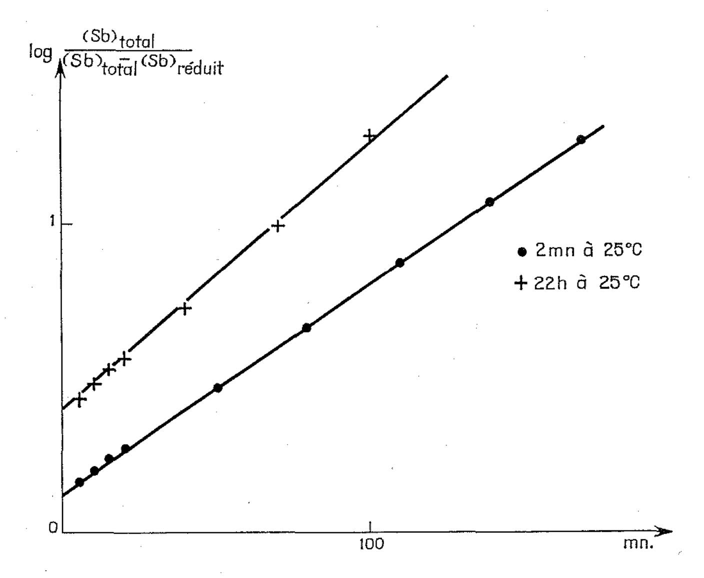


Fig. 2. — Cinétiques de réduction iodométrique de $(HSbO_3)_\gamma$ après différents temps de contact avec $N(CH_3)_4OH$.

celle-ci a lieu vers 24 h et au-delà. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à partir de cette période, bien que toutes les espèces en solution ne soient pas sous cette forme, une quantité non négligeable de $(SbO_3^-)_n$ crée une polymolécularité plus grande.

A 25°C l'acide polyantimonique γ se transforme en hauts polymères cristallisables mais beaucoup plus lentement que l'espèce α.

La stabilité de l'édifice polymère est étudiée aussi en milieu basique. La dégradation est effectuée par l'hydroxyde de tétraméthylammonium en excès. L'effet immédiat est étudié à basse température pour ralentir toute évolution possible. Les produits neutralisés et non neutralisés sont étudiés par ultracentrifugation analytique, simultanément dans le même rotor, une des cellules étant munie d'une fenêtre prismatique positive. Pratiquement il n'y a aucune modification immédiate lors de l'alcalinisation de la solution, les clichés schlieren obtenus étant superposables rigoureusement. La stabilité du polyantimoniate γ en milieu basique est alors

étudiée à 25°C puis à 100°C. L'évolution est suivie par spectrophotométrie d'absorption dans l'utraviolet et par cinétique de réduction iodométrique en milieu HCl 3 N et KI 5.10^{-2} M. Au cours de l'évolution après alcalinisation le spectre d'absorption de la solution se déplace vers l'ultraviolet pour tendre vers le spectre de l'espèce monomère Sb $(OH)_6^-$ (*fig.* 1). Parallèlement les cinétiques de réduction iodométrique montrent que l'antimoine est réduit en deux temps (*fig.* 2). Une partie est réduite instantanément [monomère Sb$(OH)_6^-$] l'autre avec une vitesse de réaction identique à celle de l'acide polyantimonique γ. Au cours de l'évolution après addition de base la proportion d'espèces réductibles immédiatement augmente. La transformation totale en forme monomère Sb $(OH)_6^-$ est très lente à 25°C mais à 100°C elle est totale en 1 h. En milieu basique la dégradation de l'acide polyantimonique γ conduit donc, à terme, à la forme monomère Sb $(OH)_6^-$. Par contre, la neutralisation d'un proton par antimoine ne s'accompagne pas de la décondensation immédiate du polyanion.

Au cours de l'évolution de l'acide antimonique en solution, nous avons donc mis en évidence l'existence d'une espèce condensée fortement ionisée, susceptible de se transformer lentement, à la température ambiante, en hauts polymères cristallisables en milieu acide, et en espèce monomère Sb $(OH)_6^-$ en milieu basique.

(*) Séance du 4 octobre 1970.
(1) J. LEFEBVRE et J. LEMERLE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 604.

Laboratoire de Chimie III,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre d'absorption électronique expérimentale et théorique de l'ion* [Ru^{II} $(CN)_5NO]^{2-}$. Note (*) de Mmes **Diana Guenzburger**, **Arlette Garnier** et M. **Jacques Danon**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption électronique de l'ion [Ru^{II} $(CN)_5NO]^{2-}$ a été déterminé expérimentalement et calculé par la méthode des orbitales moléculaires SCCC (self consistent charge and configuration).

Le spectre d'absorption électronique de l'ion [Fe^{II} $(CN)_5NO]^{2-}$ a fait l'objet d'une étude détaillée ([1]). Jusqu'à présent le spectre du complexe homologue de ruthénium : [$Ru^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ n'avait pas été rapporté et ceci est lié au fait que les sels de cet ion, décrits dans la littérature sont

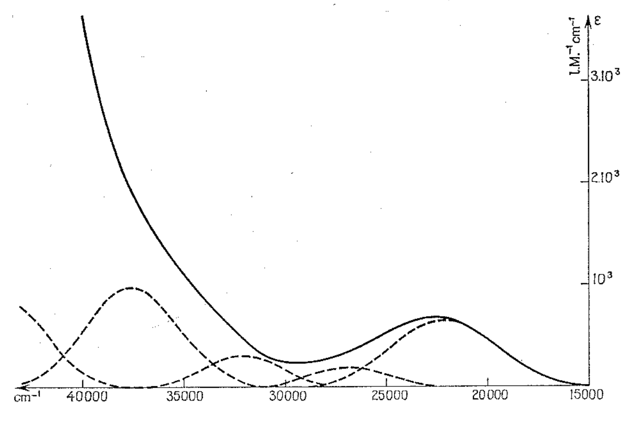


Fig. 1

——— Spectre électronique de $Li_2[Ru^{II}(CN)_5NO]$ en solution aqueuse.
------ Décomposition du spectre en gaussiennes.

insolubles. Nous avons réussi à préparer un sel soluble, le dérivé du lithium, dont la préparation sera décrite ultérieurement.

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de ce sel, mesuré entre 15 000 et 52 000 cm^{-1}, à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 14, est représenté sur les figures. Il présente dans le visible une bande qui, après décomposition en gaussiennes effectuée à l'aide d'un analyseur de courbes Dupont de Nemours, se révèle être double (22 000 et 26 800 cm^{-1}). Une bande très

forte, dont le maximum doit se situer vers 54 000 cm^{-1}, domine toute la partie ultraviolette du spectre; sur le flanc de cette bande, on distingue trois épaulements à 32 000, 37 500 et 43 500 cm^{-1}.

Dans le but d'obtenir les niveaux d'énergie monoélectroniques de cet ion, nous avons effectué un calcul d'orbitales moléculaires à l'aide d'un ordinateur « IBM » 7044. Nous avons utilisé l'approximation SCCC (self

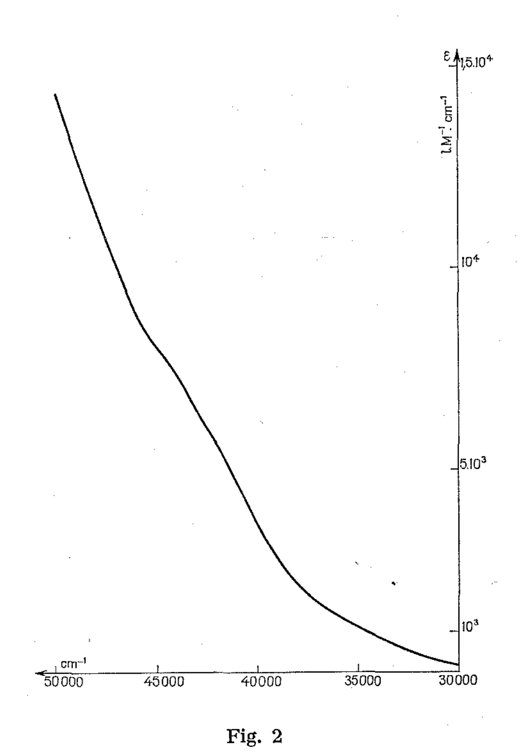


Fig. 2

Spectre électronique de Li_2 [Ru^{II} $(CN)_5NO$] en solution aqueuse.

consistent charge and configuration) élaborée par Ballhausen et Gray [2] et utilisée dans l'étude de la structure électronique de $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ [1].

La structure aux rayons X d'aucun sel de l'ion $[Ru^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ n'étant connue, nous avons supposé que sa symétrie était la même que celle de l'ion $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$, c'est-à-dire C_{4v} et nous avons évalué les distances interatomiques par interpolation à partir de celles des complexes isomorphes $[M(CN)_5NO]^{n-}$ (M = Cr, Mo, Mn et Fe) dont les structures cristallines sont connues [[3], [4], [5]]; nous avons obtenu les valeurs suivantes : Ru—CN = 1,95 Å, Ru—NO = 1,75 Å, C—N = 1,16 Å et N—O = 1,13 Å.

Les fonctions d'onde utilisées pour Ru (+1) sont celles calculées par Basch et Gray [6]; celles pour NO et CN ont été calculées dans [1] et pour C, N et O dans [7]. Les potentiels d'ionisation des orbitales de valence du ruthénium proviennent de la référence [8]. Pour les éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien, nous avons utilisé la relation $H_{ij} = - FS_{ij}\sqrt{H_{ii}\,H_{jj}}$. dans laquelle S_{ij} représente les intégrales de recouvrement. Les paramètres F ont été légèrement ajustés de façon à obtenir la meilleure coïncidence entre les séparations calculées des niveaux d'énergie et les séparations obtenues expérimentalement à partir du spectre; nous avons utilisé les valeurs suivantes : F = 2,1 pour les interactions σ (Ru—NO) et σ (Ru—CN), F = 2,4 pour les interactions π-π et F = 2,0 pour les interactions coordinat-coordinat.

TABLEAU

ν_{obs} [a] (cm⁻¹)	ε_{max} [b]	ν_{calc} [c] (cm⁻¹)	Attribution des bandes [e]
22 200.........	650	21 490	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ($2\,b_2 \rightarrow 7\,e$)
26 800.........	200	26 920	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ ($6\,e \rightarrow 7\,e$)
32 000.........	300	30 200 [d]	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ ($2\,b_2 \rightarrow 3\,b_1$)
37 500.........	1 000	38 010 [d]	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ($6\,e \rightarrow 3\,b_1$)
43 500.........	900	44 020 [d]	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ($6\,e \rightarrow 5\,a_1$)
52 000.........	20 000	54 210	$^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ($2\,b_2 \rightarrow 8\,e$)

([a]) Fréquences des maximums d'absorption.

([b]) Coefficients d'absorption molaires estimés après décomposition du spectre en gaussiennes.

([c]) Fréquences calculées des maximums d'absorption.

([d]) Valeurs corrigées de l'énergie de répulsion interélectronique en donnant aux paramètres de Racah les valeurs B = 400 cm⁻¹ et C/B = 4,63.

([e]) Les notations utilisées pour les obitales moléculaires sont celles de la référence [1].

Le spectre électronique de l'ion $[Ru^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ étant assez proche de celui de l'ion $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$, nous avons adopté pour son interprétation les attributions des bandes qui avaient été faites par Manoharan et Gray [1] pour le complexe du fer. Dans le tableau, nous avons indiqué les résultats expérimentaux et calculés obtenus en se basant sur ces attributions. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est très satisfaisant.

Le détail des calculs sera publié ultérieurement, mais il est important de remarquer que l'analyse des populations électroniques effectuée selon la méthode de Mulliken [9] fait ressortir que, dans ce complexe du ruthénium, le champ des coordinats est dominé par un important transfert d'électron d_z de Ru vers les orbitales π^* de NO; ce transfert est même plus prononcé

que dans le complexe analogue du fer. Cela confirme les résultats obtenus par effet Mössbauer [10] sur ces complexes.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) P. T. Manoharan et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3340.
(2) C. J. Ballhausen et H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New-York, 1965.
(3) N. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1571.
(4) D. H. Svedung et N. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1551.
(5) P. T. Manoharan et W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 1043.
(6) H. Basch, et H. B. Gray, *Theoret. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 367.
(7) E. Clementi, *Tables of Atomic Functions*, en supplément à *Ab Initio Computations in Atoms and Molecules* (*I. B. M. Journal of Research and Developpment*, 9, 1965, p. 2).
(8) V. I. Baranovski et A. B. Nikol'skii, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 3, 1970, p. 309.
(9) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1833.
(10) W. Potzel, F. Wagner, U. Zahn, R. L. Mössbauer et J. Danon, *Z. Physik*, 240, 1970, p. 306.

D. G. et J. D. :
Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas,
Rio de Janeiro, Brésil;

A. G. :
Département des Recherches physiques
de la Faculté des Sciences,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 71,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul de la distribution de la taille de grains ferromagnétiques finement dispersés et de leur masse, à partir des variations de l'aimantation en fonction du champ.* Note (*) de MM. **Philippe de Montgolfier** et **Guy-Antonin Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous décrivons une méthode de calcul de la distribution de la taille de grains fins superparamagnétiques à partir des courbes expérimentales aimantation-champ magnétique. La méthode est appliquée à l'étude de la dispersion d'un catalyseur nickel-sur-silice.

Lorsqu'une substance ferromagnétique est finement dispersée, son aimantation M dépend non seulement du champ H et de la température T, mais aussi de la dispersion. En particulier, lorsqu'il y a superparamagnétisme [1], il est possible de calculer les dimensions moyennes [[2], [3], [4]] à partir des variations de M aux faibles champs et à saturation. Elmore [5] a tenté de déduire la distribution complète de la taille des grains en supposant que celle-ci était gaussienne. Cependant un tel type de distribution symétrique se rencontre rarement dans la réalité; à notre connaissance, il n'existe pas de méthode générale satisfaisante permettant le calcul de la distribution à partir de M (H). Par ailleurs, il est difficile d'atteindre l'aimantation à saturation d'un ferromagnétique dispersé et de calculer la masse métallique. Une méthode mettant à profit les variations de M aux faibles champs a été récemment utilisée [6], mais il est évident que le résultat doit être plus précis, si l'information contenue dans la courbe complète M (H) est utilisée.

Nous proposons dans cette Note, une méthode générale permettant le calcul de la distribution de la taille des grains, et la masse de la substance ferromagnétique, à partir des courbes expérimentales M (H).

L'aimantation M d'une population de grains superparamagnétiques est donnée par la formule

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{M} = m\,\sigma_s \int_0^\infty f_v(\mathrm{D})\,\mathrm{L}\left(\frac{\pi\,\mathrm{D}^3\,\rho\sigma_s\,\mathrm{H}}{6\,k\,\mathrm{T}}\right)d\mathrm{D},$$

où m est la masse, σ_s l'aimantation spécifique à saturation, f_v (D) la fonction de distribution en volume, L la fonction de Langevin, D le diamètre de la sphère ayant le même volume que le petit grain, k la constante de Boltzmann et ρ la masse spécifique.

L'exploitation des courbes expérimentales M (H) à température constante peut se faire de deux manières différentes :

On peut effectuer un développement limité de L aux champs forts et aux champs faibles; ce traitement ne peut être envisagé que si la distri-

bution est étroite, car dans le cas contraire, les gros grains sont saturés alors que l'aimantation des petits grains est dans la partie linéaire de M (H);

Il est également possible de se donner une fonctionnelle pour f_v (D) et d'optimiser les paramètres en minimisant $\int_0^\infty$ (M calculé - M expérimental)^2 d H. C'est cette dernière méthode que nous avons préférée, car elle n'est pas sujette aux mêmes restrictions que la précédente. Elle

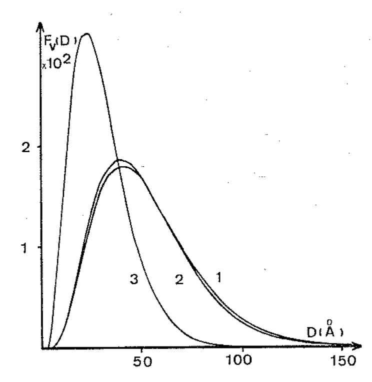


Fig. 1. — Distribution en fonction du diamètre (les courbes 1, 2 et 3 sont calculées d'après les données à 300, 77 et 4,2°K).

présente en outre l'avantage d'exploiter toute l'information donnée par l'expérience. La fonction que nous avons choisie est

(2) $$f_v(D) = (\exp - X_1 D)(X_2 D^{X_3} + X_4 D^{X_5} + \ldots).$$

L'intégrale de la formule (1) est effectuée numériquement par la méthode de Laguerre avec 15 points, et l'optimisation des paramètres par les méthodes du simplexe flexible et de Davidon [(7), (8)]. La masse de l'échantillon n'est pas connue de sorte que le facteur $m\,\sigma_s$ est inclus dans f_v (D) dont la norme donne le produit $m\,\sigma_s$. Si on admet que l'aimantation à saturation est indépendante du degré de dispersion, on peut en déduire la masse m. Il est également possible de calculer les fonctions de distribution en surface et en nombre et d'en déduire la surface totale et le nombre de particules ferromagnétiques.

Nous avons appliqué la méthode à un catalyseur de nickel dispersé sur silice (9) qui vérifie les lois du superparamagnétisme à 300 et 77°K mais non à 4,2°K (existence d'une aimantation rémanente importante).

Les masses calculées d'après les données à 300 et 77°K sont de 10,22 et 10,25 mg. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de l'analyse chimique (10,4 mg). Les masses calculées par extrapolation en 1/H de

l'aimantation à 4,2, 77 et 300°K sont respectivement de 10,4, 10,1 et 9,45 mg. Dans ce dernier cas, l'accord n'est pas satisfaisant par suite du manque de saturation. La méthode proposée permet donc de calculer une masse ferromagnétique finement divisée sans pour cela disposer d'appareil à champ intense ou de dispositif cryogénique.

Les distributions calculées à l'aide de trois paramètres à partir des courbes M (H) à 300, 77 et 4,2°K peuvent être comparées sur la figure 1. Les courbes obtenues d'après les données à 300 et 77°K sont superposées,

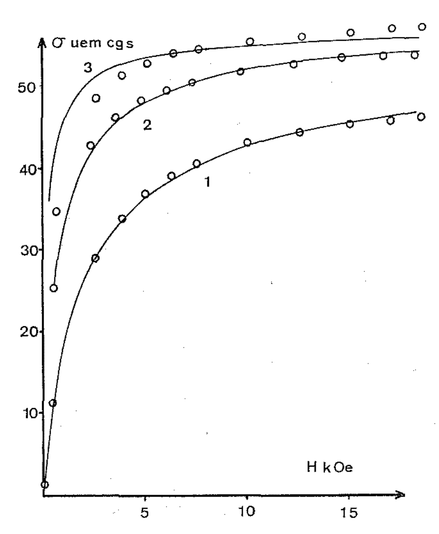


Fig. 2. — Aimantation calculée (trait continu) et points expérimentaux (les courbes 1, 2 et 3 sont relatives aux mesures effectuées à 300, 77 et 4,2°K)

alors que celle qui est obtenue d'après les mesures à 4,2°K est sans signification puisque l'échantillon n'est pas superparamagnétique. La courbe de granulométrie significative reste inchangée si on augmente le nombre de paramètres de f_v (D). Sur la figure 2, nous avons tracé les courbes expérimentales σ (H) à 300, 77 et 4,2°K, ainsi que les courbes correspondantes calculées. A 300 et 77°K l'accord est satisfaisant. Par contre, à 4,2°K il y a un très gros écart entre les points calculés et expérimentaux, et la somme des moindres carrés est particulièrement élevée.

Les méthodes d'optimisation permettent toujours de déterminer une fonction f_v (D), mais la validité de cette représentation n'est pas certaine *a priori*. C'est ainsi qu'il est probable que l'on puisse obtenir un bon accord à 4,2°K en augmentant le nombre de paramètres. Différents critères de validité sont cependant utilisables :

Les moindres carrés doivent être de l'ordre de grandeur de la somme des carrés des incertitudes de mesure. De plus, le nombre de paramètres

utilisés doit être faible et la courbe M (H) calculée ne doit pas présenter d'écart systématique à la courbe expérimentale. La distribution doit rester stable si on augmente le nombre de paramètres. Enfin, on doit obtenir la même distribution en utilisant les courbes M (H) mesurées à diverses températures, tant que l'échantillon est superparamagnétique.

En conclusion : La méthode que nous proposons, qui permet de déterminer la granulométrie et la masse d'un ferromagnétique divisé, semble particulièrement attrayante car elle utilise toute l'information contenue dans la courbe d'aimantation. Les premiers résultats que nous avons obtenus en comparant cette méthode aux données d'autres techniques sont particulièrement encourageants. De plus, c'est une méthode rapide, susceptible d'être utilisée pour des études systématiques de granulométrie (étude du frittage, variations au cours de l'adsorption des gaz). Elle reste néanmoins applicable uniquement dans le cas où il y a superparamagnétisme mais nous envisageons de l'étendre aux autres cas.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) E. C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 235 A, 1936, p. 165.
(2) C. P. Bean et I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1448.
(3) A. Knoppwost, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 1328.
(4) W. Romanowski, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 351, 1967, p. 180.
(5) W. C. Elmore, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 1092.
(6) V. B. Evdokimov, M. N. Kuznetsova, *Russian J. phys. Chem.*, 44, 1970, p. 1435.
(7) M. J. Box, *Computer J.*, 8, 1965, p. 42.
(8) W. C. Davidon, A. E. C. Research and Development Report, A. N. L., 1959, p. 5990.
(9) G. A. Martin, B. Imelik, et M. Prettre, *J. Chim. phys.*, 66, n° 10, 1969, p. 1683.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiels de membranes de verre « pyrex » dans des mélanges de nitrate de lithium et de sodium fondus.* Note (*) de M. **Jean-Baptiste Lesourd** et Mlle **Catherine Vallet**, transmise par M. Pierre Rouard.

L'étude à 350°C des cellules :

$$Ag/AgCl\ (s)/NaNO_3\ (l)/pyrex/LiNO_3\text{-}NaNO_3\ (l)/AgCl\ (s)/Ag$$

a été faite en liaison avec la théorie d'Eisenman. La constante de sélectivité de l'ion Li^+, par rapport à l'ion Na^+, est de 0,71 ± 0,03, et le paramètre d'interaction du mélange $LiNO_3$-$NaNO_3$ (solution « simple ») est de 400 ± 50 cal.mol^{-1}.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont étudié le potentiel de membranes de verre dans des mélanges de sels fondus, en liaison avec la théorie de Conti et Eisenman (4). Ce phénomène, outre son intérêt propre, nous a permis ici de déduire les propriétés thermodynamiques de la solution nitrate de lithium-nitrate de sodium en contact avec la membrane.

La force électromotrice de la cellule :

$$(-)\ Ag/AgCl\ (s)/NaNO_3\ (l)/\text{« pyrex »}/LiNO_3\text{-}NaNO_3\ (l)/AgCl\ (s)/Ag\ (+)$$

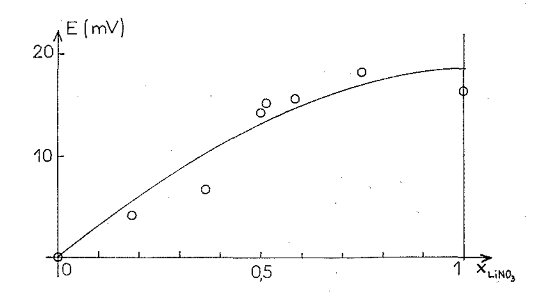
a été mesurée à 350°C pour des fractions molaires en nitrate de lithium (x_{LiNO_3}) variant de 0 à 1. Le dispositif expérimental utilisé, analogue à celui de Notz et Keenan (5), sera décrit ultérieurement. La membrane de « pyrex » est constituée par la paroi d'une sphère de 15 à 25 mm de diamètre extérieur et d'une épaisseur de 0,15 mm minimum soufflée à l'extrémité d'un tube de diamètre extérieur 10 mm; le tube et la sphère contiennent le nitrate de sodium liquide additionné de chlorure d'argent solide. A la température de l'expérience, le chlorure d'argent est pratiquement non miscible avec les nitrates de lithium ou de sodium (6); nous avons vérifié qu'il en était de même avec leur mélange. Les deux électrodes d'argent étant en présence de solutions saturées de chlorure d'argent solide ont le même potentiel. Les potentiels d'asymétrie mesurés variaient, selon les électrodes, entre — 4 et + 5 mV à 350°C; c'est l'ordre de grandeur des écarts déjà observés avec du « pyrex » [(5), (7)]. La force électromotrice E de membrane (*voir* figure) est obtenue en faisant la correction correspondant au potentiel d'asymétrie (supposé indépendant de la concentration). Les activités des deux composants a_{LiNO_3} et a_{NaNO_3} sont liées par l'équation d'Eisenman (4) :

$$E = -\frac{RT}{F} \operatorname{Log} \left[a_{NaNO_3}^{\frac{1}{n}} + (u_{Li}/u_{Na})\, K_{Li/Na}^{\frac{1}{n}}\, a_{LiNO_3}^{\frac{1}{n}} \right]^n,$$

où R est la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday, T la température absolue de l'expérience, u_{Li}/u_{Na} le rapport des mobilités des ions Li^+ et Na^+ dans le verre et n un paramètre décrivant l'écart à l'idéalité dans le verre. $K_{Li/Na}$ est la constante d'équilibre de la réaction :

$$Li^+ \text{(solution)} + Na^+ \text{(verre)} \rightleftharpoons Li^+ \text{(verre)} + Na^+ \text{(solution)}$$

$k_{Li/Na} = (u_{Li}/u_{Na})\, K_{Li/Na}$ est la constante de sélectivité. Des mesures précédentes [(1), (2)] ont montré que celle-ci semblait être effectivement constante à température donnée, ou du moins variait peu dans un large domaine (3), dans le cas du verre « pyrex ». Ceci implique que l'équation



précédente soit valable en première approximation dans ce cas, et nous supposerons qu'il en est ainsi. En outre [(1), (2)], n peut être pris égal à 1 (idéalité). La valeur 1,2 mesurée, à 550°C, par Van Reenen (3) rend cette hypothèse assez vraisemblable et, en l'absence de valeur plus précise, nous prendrons $n = 1$.

Si, sans préjuger de la régularité du mélange considéré, on adopte le formalisme des solutions régulières, on a, dans les notations de Temkin :

$$\text{Log}\,(a_{NaNO_3}/x_{NaNO_3}) = (W/RT)\, x^2_{LiNO_3},$$
$$\text{Log}\,(a_{LiNO_3}/x_{LiNO_3}) = (W/RT)\, x^2_{NaNO_3},$$

où x_{NaNO_3} est la fraction molaire en nitrate de sodium. La courbe donnant E (*voir* figure) peut alors, moyennant les hypothèses faites, être ajustée au mieux avec $k_{Li/Na} = 0{,}71 \pm 0{,}03$ et $W = -400 \pm 50$ cal.mol^{-1}. La valeur trouvée pour $k_{Li/Na}$ est plus grande que la valeur 0,63 à 350°C, due à Notz (4), mais celle-ci a été évaluée dans des conditions différentes des nôtres. Quant à la valeur 2,95 de Van Reenen (3), elle a été obtenue à la température beaucoup plus élevée de 550°C, voisine de la température de recuit du « pyrex ». Le paramètre d'interaction trouvé diffère de celui de Kleppa (8). Le terme entropique qui en résulte est : $TS^E = -70\, x_{LiNO_3} x_{NaNO_3}$.

Or l'expression résultant du calcul antérieur de l'un des auteurs [9] est $-79\, x_{LiNO_3}\, x_{NaNO_3}$. Ceci confirme le comportement non régulier de la solution, qui est donc susceptible du schéma des solutions « simples » de Guggenheim.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) A. G. KEENAN, K. NOTZ et F. L. WILCOX, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 1085.
(2) H. M. GARFINKEL, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1766.
(3) T. J. VAN REENEN, M. VAN NIEKERK et W. J. DE WET, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 2815.
(4) F. CONTI et G. EISENMAN, *Biophys. J.*, 5, 1965, p. 247.
(5) K. NOTZ et A. G. KEENAN, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 662.
(6) M. A. ZAKHARCHENKO et A. G. BERGMAN, *Sbornik Statei Obshch. Khim. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1, 1953, p. 131.
(7) D. INMAN, *J. Sc. Instrum.*, 39, 1962, p. 391.
(8) O. J. KLEPPA et L. S. HERSH, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 351.
(9) C. VALLET, *Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques*, Marseille, 1970.

Laboratoire de Thermodynamique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, 13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétique et magnétooptique de quelques orthozirconates alcoyliques* Zr $(OR)_4$. Note (*) de Mmes **Claudine Pascal-Blandy** et **Danièle Gervais**, transmise par M. Fernand Gallais.

La susceptibilité magnétique du groupement zirconate, sa rotation magnétooptique et sa dispersion ont été déterminées et comparées aux données obtenues antérieurement pour les groupements XO_4 des orthotitanates et des orthovanadates alcoyliques. Les différences observées à cette occasion apparaissent comme liées à la position de la première bande d'absorption dans le spectre ultraviolet de ces différents composés.

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons au laboratoire sur les propriétés magnétiques, magnétooptiques et spectroscopiques des composés alcoxylés, diamagnétiques, des éléments de transition, nous avons étudié les orthozirconates alcoyliques Zr $(OR)_4$ et plus particulièrement ceux d'entre eux dont le radical R est ramifié et où l'effet d'empêchement stérique qui en résulte s'oppose à la polymérisation. Ainsi on peut obtenir des composés monomères lorsque ROH est un alcool tertiaire [1] et nous avons envisagé les cas où

$$R = C(CH_3)_2(C_2H_5), \quad C(CH_3)(C_2H_5)_2 \quad \text{et} \quad C(C_2H_5)_3$$

et des composés dimères lorsque ROH est un alcool secondaire [2] et nous avons envisagé le cas où

$$R = CH(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2).$$

Susceptibilités magnétiques. — Les aimantations magnétiques molaires χ_M, mesurées à l'état liquide, à la température de 20°C et exprimées en u. é. m. C. G. S., sont rassemblées dans le tableau I. Si l'on retranche de ces valeurs la contribution des quatre radicaux alcoxy, soit $4\chi_{OR}$ (que l'on peut déduire des susceptibilités χ_{ROH} que nous avons

Tableau I

Composé Zr $(OR)_4$	$\chi_M 10^6$	$\chi_{ROH} 10^6$	$4\chi_{OR} 10^6$	$\chi_{ZrO_4} 10^6$
$R = C(CH_3)_2C_2H_5$	—276	—71	—261	—15
$R = C(CH_3)(C_2H_5)_2$	—319	—82	—306	—13
$R = C(C_2H_5)_3$	—370	—94	—354	—16

déterminées dans les mêmes conditions pour les alcools correspondants) on peut atteindre χ_{ZrO_4}, module propre au groupement zirconate présent dans les composés monomères. On constate alors que ce module est *négatif* et qu'ainsi le groupement zirconate se distingue des groupements titanate TiO_4 [dans Ti $(OR)_4$] et vanadate VO_4 [dans VO $(OR)_3$] dont le module est *positif* parce que, dans leur cas, le paramagnétisme indépendant de la température est prépondérant [(3), (4)].

Effet Faraday. — Les rotations magnétooptiques molaires ρ_M, mesurées pour la radiation jaune du mercure $\lambda = 578$ nm et exprimées en microradians, ont été rassemblées dans le tableau II. Si l'on retranche de ces valeurs la contribution due aux radicaux alcoxy $4\rho_{OR}$, on peut atteindre ρ_{ZrO_4}, c'est-à-dire la rotation propre à l'ensemble des liaisons zirconium-oxygène.

Tableau II

($\lambda = 578$ nm)

Nos	Composés Zr $(OR)_4$	ρ_M	ρ_{ROH}	$4\rho_{OR}$	ρ_{ZrO_4}
I..........	$R = C(CH_3)_2C_2H_5$	1 816	429	1 603	213
II.........	$R = C(CH_3)(C_2H_5)_2$	2 079	491	1 856	223
III........	$R = C(C_2H_5)_3$	2 323	556	2 110	213
IV.........	$R = CH(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)$	2 064	518	1 960	104

On constate alors que cette rotation est *positive* et égale en moyenne à + 216 µrd pour le groupement ZrO_4 des composés monomères (I, II et III) et à + 104 µrd pour le composé dimère (IV). Notons tout d'abord que cette différence signifie que l'établissement des liaisons de coordination $O \rightarrow Zr$, qui sont responsables de la dimérisation, s'accompagne d'une dépréciation de l'effet Faraday, phénomène déjà souvent mis en évidence dans l'étude de nombreux complexes. Plus précisément, alors que l'on peut attribuer à la liaison covalente Zr—O le module + 54 µrd dans les édifices monomères tétraédriques, en admettant, faute de pouvoir aller actuellement plus loin dans cette analyse, que cette liaison n'est pas modifiée dans le dimère, on pourrait assigner à chaque liaison dative $O \rightarrow Zr$ le module — 53 µrd [un calcul identique avait conduit à la valeur — 100 µrd pour la liaison $O \rightarrow Ti$ dans les titanates alcoyliques associés ([3])].

Mais ce qu'il faut surtout souligner c'est que le groupement zirconate présente une rotation positive, ce qui semble l'opposer aux groupements titanate et vanadate précédemment étudiés [([3]), ([4])]. Il résulte cependant déjà nettement des recherches poursuivies au laboratoire que, dans le domaine des composés diamagnétiques des éléments de transition, l'essentiel est moins le signe de la rotation magnétique que l'existence d'un type déterminé de dispersion rotatoire. Celle-ci semble, en effet, vérifier une formule de Serber ([5]) à deux termes :

$$\rho = A\frac{\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} + B\frac{\nu^2}{\nu_0^2 - \nu^2} = \rho_A + \rho_B$$

et c'est bien en particulier le cas pour les titanates et les vanadates. Pour ceux-ci, ρ_A est négatif et ρ_B positif, ρ_A l'emportant sur ρ_B mais voyant son importance relative diminuer progressivement lorsque l'on s'éloigne du domaine d'absorption [([6]), ([7])].

Pour ce qui est des zirconates, nous avons mesuré leur rotation molaire pour les radiations verte ($\lambda = 546$ nm) et indigo ($\lambda = 436$ nm) du spectre du mercure et les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

	ρ_M		$4\rho_{OR}$		ρ_{ZrO_4}	
Composés $Zr(OR)_4$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
$R = C(CH_3)_2C_2H_5$	2 039	3 330	1 811	2 981	228	349
$R = C(CH_3)(C_2H_5)_2$ ...	2 335	3 829	2 095	3 458	240	371
$R = C(C_2H_5)_3$	2 517	4 273	2 386	3 911	231	361

La valeur moyenne de la rotation ρ_{ZrO_4} dans les composés monomères est de $+ 233$ µrd pour $\lambda = 546$ nm et $+ 361$ µrd pour $\lambda = 436$ nm et, dans ces conditions, la dispersion $\rho_{546}/\rho_{578} = 1{,}08$ et $\rho_{436}/\rho_{578} = 1{,}67$, loin d'être anormalement élevée, comme elle l'est pour les titanates et les vanadates, se montre exceptionnellement faible.

Par ailleurs, le spectre ultraviolet des zirconates, déterminé en solution dans l'hexane, montre que la première bande d'absorption se situe très loin du visible, aux environs de 195 nm.

Si l'on porte la valeur correspondante dans l'expression de Serber, on est conduit, pour rendre compte de la dispersion expérimentale, à donner à A et B les valeurs suivantes :

$$A = -5{,}0.10^{12}, \qquad B = +3{,}8.10^{3}.$$

Celles-ci présentent le même signe et le même ordre de grandeur que celles qui correspondent aux groupements titanate et vanadate mais dans le cas du groupement ZrO_4, c'est le terme ρ_B, positif, qui l'emporte sur le terme ρ_A et qui impose son signe à la rotation.

Cette étude de dispersion vient donc corriger l'impression que pourrait donner la comparaison des rotations magnétooptiques des zirconates avec celles des titanates et des vanadates. Celles-ci sont, en fait, très analogues en dépit de la différence de signe que présentent leurs rotations, différence qui traduit seulement la position dans l'ultraviolet de leur première bande d'absorption.

Par ailleurs, le paramagnétisme indépendant de la température étant proportionnel à la somme des carrés des moments magnétiques de transition divisée par l'énergie de la transition ([8]), on conçoit que si celle-ci est élevée, la contribution magnétique positive correspondante devienne assez faible pour que ce soit la contribution diamagnétique qui impose son signe négatif à la susceptibilité du groupement zirconate.

Expérimental. — Les zirconates ont été préparés suivant le mode opératoire décrit par Bradley [(1), (2)], c'est-à-dire par action de l'alcool ROH sur le complexe Zr $(O\,i\,Pr)_4$, *i*-PrOH, lui-même préparé en faisant réagir l'alcool *i*-PrOH sur $ZrCl_4$ en présence de NH_3. Leur pureté a été contrôlée par dosage du carbone, de l'hydrogène et du zirconium. Leurs constantes physiques sont rassemblées dans le tableau IV; les densités et les indices n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune publication antérieure.

Tableau IV

Composé Zr $(OR)_4$	d_4^t	n_D^t	É/p_{mm} mes.	É/p_{mm} Litt.
R = C $(CH_3)_2C_2H_5$	$0{,}99929^{20}$	$1{,}4462^{20}$	$130/_4$	$134/_4$ (1)
				$121/_2$
R = C $(C_2H_5)_2CH_3$	$0{,}99901^{20}$	$1{,}4530^{20}$	$123/_{10^{-3}}$	$150/_{1,2}$ (1)
R = C $(C_2H_5)_3$	$0{,}9698^{80}$	$1{,}4685^{20}$	$146/_{10^{-3}}$	$180/_{0,4}$ (1)
	$0{,}9521^{90}$	$1{,}443^{90}$		
R = C (CH_3) $[CH_2CH\,(CH_3)_2]$...	$0{,}9923^{80}$	$1{,}4517^{80}$	$166/_{10^{-3}}$	$190/_{0,1}$ (2)

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4204.
(2) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 5020.
(3) D. Gervais, R. Choukroun, J.-F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.
(4) C. Pascal, R. Choukroun, D. Gervais et F. Gallais, *Comptes rendus*, 271, série C, 1960, p. 1.
(5) R. Serber, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 489.
(6) D. Gervais et R. Choukroun, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1078.
(7) R. Choukroun, C. Pascal-Blandy, D. Gervais, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(8) J. N. Van Vleck, *Electric and Magnetic susceptibilities*, University Press, Oxford, 1931, p. 275.

Laboratoire associé au C. N. R. S.
n° 160,
U. E. R. de Chimie inorganique,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

CATALYSE. — *Mise en évidence d'un signal de résonance paramagnétique électronique lié aux maximums des diverses activités catalytiques de masses composées de sulfures de molybdène et de cobalt.* Note (*) de MM. **Germain Hagenbach**, **Pierre Menguy** et **Bernard Delmon**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les masses catalytiques associant les sulfures de molybdène et de cobalt présentent au-dessous de 140°K, un signal de R. P. E. centré à $g = 2{,}17$, de largeur variant de 300 à 600 Gs suivant la température et la composition. Ce signal, pratiquement nul pour les sulfures purs, présente un maximum accusé pour un rapport Co/(Co + Mo) voisin de 0,20-0,25, caractéristique du maximum d'activité catalytique.

Dans deux publications récentes [(1), (2)], nous avions signalé que des masses associant intimement le sulfure de molybdène MoS_2 et le sulfure de cobalt Co_9S_8, en l'absence de tout support, présentaient des activités catalytiques, en hydrogénolyse du thiophène, en hydrogénation du cyclohexène et en isomérisation du cyclohexane, tout à fait comparables à celles des catalyseurs industriels supportés utilisés pour les hydrotraitements.

Nous avions montré qu'il existait une synergie entre les sulfures, le maximum d'activité pour les trois fonctions catalytiques se manifestant pour un rapport atomique Co/(Co + Mo) voisin de 0,20. L'analyse radiocristallographique révélait que ces catalyseurs étaient pratiquement amorphes. Un recuit sous atmosphère inerte ne permettait de mettre en évidence que les sulfures simples MoS_2 et Co_9S_8, à l'exclusion de toute phase mixte.

L'étude par R. P. E., à la température ambiante, des catalyseurs préparés suivant la méthode de macération décrite dans les publications citées [(1), (2)], ne permet de mettre en évidence qu'un signal situé à $g = 2{,}007$ et de largeur 90 Gs. Ces caractéristiques correspondent à celles que divers auteurs ont attribuées à l'ion Mo^{5+} [(3), (4)].

L'étude des variations de l'intensité de ce signal en fonction du rapport Co/(Co + Mo) des catalyseurs montre que la teneur en Mo^{5+} de ces derniers décroît très rapidement quand le rapport Co/(Co + Mo) augmente, depuis un maximum en ions Mo^{5+} de l'ordre de 10^{-2} %, observé pour les échantillons très pauvres en cobalt.

En dessous de 140°K, un nouveau signal apparaît, à $g = 2{,}17$. Sa largeur et son intensité varient avec la température, comme l'indique la figure 1, relative à une masse sulfurée de composition Co/(Co + Mo) = 0,20.

Ce signal est lié à la présence de cobalt. Son intensité est nulle dans le cas des catalyseurs ne contenant que du molybdène. Elle est toutefois très faible pour les échantillons riches en cobalt. La figure 2 donne l'intensité du signal observé en fonction de la composition de la masse sulfurée.

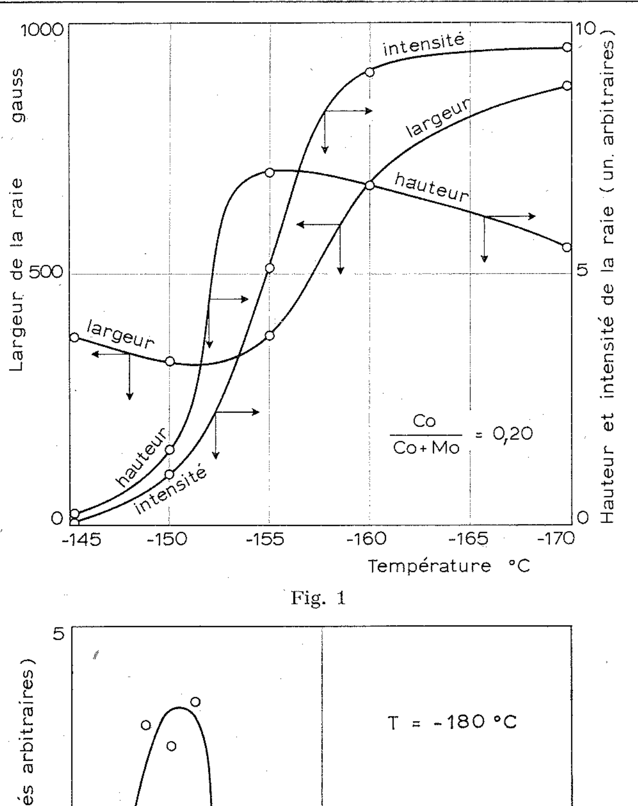


Fig. 1

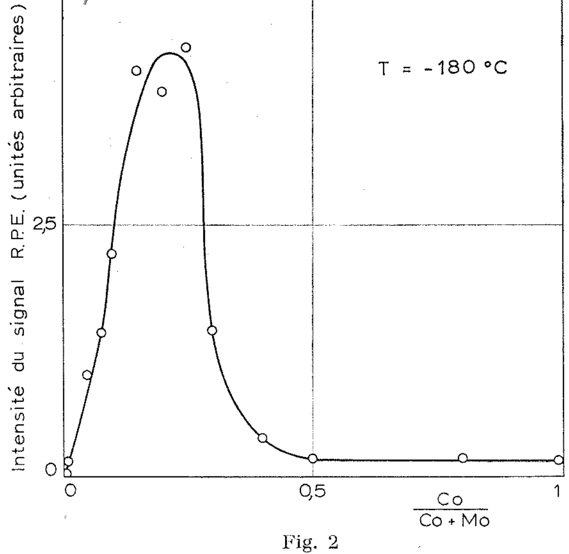


Fig. 2

On constate un maximum extrêmement marqué de l'intensité pour un rapport Co/(Co + Mo) voisin de 0,20-0,25. Cette composition correspond à celle pour laquelle on observe un maximum d'activité des diverses fonctions catalytiques des masses étudiées.

Les caractéristiques magnétiques des principaux sulfures de cobalt sont connues [5]. Le sulfure Co_9S_8 est antiferromagnétique, avec une température de Néel voisine de 300°K. Le sulfure Co_3S_4 présente un paramagnétisme indépendant de la température. Le sulfure CoS se comporte comme un mélange équimoléculaire de Co_9S_8 et de Co_3S_4. Le disulfure CoS_2 est ferromagnétique [6] avec une température de Curie de 110°K. Les propriétés magnétiques des sulfures $CoS_{1,035}$ et $CoS_{1,097}$, identifiés cristallographiquement par V. G. Kuznetsov, M. A. Sokolova, K. K. Palkina et Z. V. Popova [7], ne semblent pas avoir été déterminées.

Le signal observé ne peut donc être relié de manière simple à la présence de tel ou tel composé du cobalt dont on connaît le comportement magnétique. Tout au plus, son apparition au-dessous de 140°K peut-elle suggérer une parenté avec le sulfure CoS_2, dont le point de Curie est de 30° inférieur. Une hypothèse serait que l'espèce donnant le signal comporte des atomes de cobalt dans une structure voisine de celle de CoS_2. Le fait que cette espèce ne se manifeste qu'en présence d'une quantité de sulfure de molybdène très importante $\{(Co/(Co + Mo)$ voisin de 0,20-0,25$)\}$ suggère qu'elle serait stabilisée par ce dernier et que la proximité d'atomes de molybdène est indispensable pour son apparition.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 783.
(2) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Catalysis* (sous presse).
(3) M. Dufaux, M. Che et C. Naccache, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 3, 1970, p. 527-534.
(4) J. Masson et J. Nechtschein, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1968, p. 3933-3938.
(5) R. F. Heidelberg, A. H. Luxem, S. Talhouk et J. Banewics, *Inorg. Chem.*, 5, n° 2, 1966, p. 194-197.
(6) S. Miyarara et T. Teranishi, *J. Appl. Phys.*, 39, n° 2, 1968, p. 896-897.
(7) V. G. Kuznetsov, M. A. Sokolova, K. K. Palkina et Z. V. Popova, *Isv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Neorgan. Materialy.*, 1, n° 5, 1965, p. 675-689.

Institut Français du Pétrole,
1-4, avenue de Bois-Préau,
92-Rueil-Malmaison,
Hauts-de-Seine;

B. D. : *Laboratoire de Chimie du Solide,*
et de Catalyse
Université de Louvain,
Belgique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul du coefficient de relaxation pour la conductivité d'un ion à dilution infinie dans un mélange d'électrolytes.* Note (*) de MM. **Jacques Quint** et **André Viallard**, présentée par M. Maurice Letort.

Les auteurs montrent que la relation donnée par Onsager et Khim [1] pour calculer le terme de relaxation pour la conductivité d'un ion à dilution infinie dans un mélange d'électrolytes conduit à des résultats qui semblent aberrants. Ils proposent tout d'abord une nouvelle expression pour ce terme puis montrent que sa connaissance permet un calcul approché de la conductivité des mélanges d'électrolytes plus simple que le calcul rigoureux et permettant d'atteindre une précision du millième dans les conditions réalisées.

La théorie d'Onsager-Khim, pour la loi limite de conductivité ionique, conduit au calcul du coefficient de relaxation d'un ion j dans le mélange. Ce coefficient, avec la notation que nous avons utilisée précédemment [[2], [3]], est donné par la relation

$$\text{(I)} \qquad \alpha_j^m = z_j \sum_{p=1}^{s} (1 - \sqrt{q_p})\, X_j^p\, (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma).$$

Nous nous sommes particulièrement intéressés au cas où un ion disparaît du mélange par dilution. Dans ce cas, Onsager et Khim on établi les relations suivantes :

$$\alpha_l^2 = \omega_l^2 \quad [(1), \text{ p. 221, relation } (3.6.1)];$$

$$q_l = d(\omega\, l) \quad [(1), \text{ p. 221}], \qquad X_l^p = \frac{N_p\, \omega_l}{\omega_l^2 - \alpha_p^2};$$

$$t_l X_l^l X_l^l = 1, \qquad X_i^l = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, s) \quad [(1), \text{ p. 221, relation } (3.6.3)].$$

Donc, pour l'ion l, la première relation peut encore s'écrire, en isolant le terme d'indice l de la somme

$$\text{(II)} \qquad \alpha_l^\infty = z_l (1 - \sqrt{d(\omega_l)})\, X_l^l\, (t_\sigma X_\sigma^l z_\sigma) + z_l \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq l}}^{s} (1 - \sqrt{q_p})\, X_l^p\, (t_l X_\sigma^p z_\sigma).$$

Or, nous pouvons écrire la relation

$$\sum_{p=1}^{s} t_i X_i^p X_j^p = \delta_{ij} \quad [(1), \text{ p. 219, relation } (3.2.20)]$$

pour l'ion l cette relation s'écrira

$$\sum_{p=1}^{s} t_i X_i^p X_l^p = \delta_{il}, \qquad \text{avec} \quad \delta_{il} = \begin{cases} 0 & (i \neq l), \\ 1 & (i = l), \end{cases}$$

soit

$$t_i X_i^l X_l^l = \delta_{il} - \sum_{\substack{p=1\\p\neq l}}^{s} t_i X_i^p X_l^p.$$

En multipliant les deux membres de cette équation par z_i et en sommant les deux membres de $i = 1$ à s nous obtenons alors la relation

(III) $$X_l^l (t_\sigma X_\sigma^l z_\sigma) = z_l - \sum_{\substack{p=1\\p\neq l}}^{s} X_l^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma).$$

En portant cette relation dans la relation (II), nous obtenons alors

(IV) $$\alpha_l^\infty = z_l^2 (1 - \sqrt{d(\omega_l)}) + z_l \sum_{\substack{p=1\\p\neq l}}^{s} (\sqrt{d(\omega_l)} - \sqrt{q_p}) X_l^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma).$$

Or, l'expression de ce coefficient calculé à partir de la relation (3.6.5) [([1]), p. 221] donnée par Onsager-Khim pour la relaxation est différente de celle que nous venons d'établir. Nous désignerons par α_l^+ ce coefficient, on a

(V) $$\alpha_l^+ = z_l^2 (1 - \sqrt{d(\omega_l)}) + z_l \sum_{\substack{p=1\\p\neq l}}^{s} (1 - \sqrt{q_p}) X_l^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)$$ [([1]), p. 221, relation (3.6.5)].

Nous sommes donc en présence de deux résultats différents. Nous nous sommes attachés à voir quelle était celle des deux relations (IV) et (V) qui était exacte. Pour des mélanges binaires d'électrolytes 1-1, nous avons extrapolé numériquement la limite α_l^* de α_l^m quand l'ion l disparaît du mélange et nous avons comparé cette limite aux valeurs données par les relation (IV) et (V).

Cette comparaison nous montre que la relation (IV) donne des résultats en accord avec l'extrapolation numérique, il semble donc que la relation donnée par Onsager et Khim [([1]), p. 221, relation (3.6.5)] soit erronée.

Si nous envisageons le cas de mélanges binaires d'électrolytes 1-1 et que nous adoptions les conventions suivantes ([3]) :

ion 1 : ion commun cation; ions 2 et 3 : anions.

$\alpha_{3/12}^\infty$: coefficient de relaxation de l'ion 3 à dilution infinie dans l'électrolyte pur 1-2;

$\alpha_{3/13}^0$: coefficient de relaxation de l'ion 3 dans l'électrolyte pur 1-3.

Les coefficients de friction ω_i étant proportionnels aux Λ_i^0 nous pouvons alors écrire les relations

(VI) $$\alpha_{\frac{3}{12}}^\infty = \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{\Lambda_1^0}{\Lambda_1^0 + \Lambda_3^0} + \frac{\Lambda_2^0}{\Lambda_2^0 + \Lambda_3^0}\right)}\right) + \left(\sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{\Lambda_1^0}{\Lambda_1^0 + \Lambda_3^0} + \frac{\Lambda_2^0}{\Lambda_2^0 + \Lambda_3^0}\right)}\right) \frac{\Lambda_3^0 (\Lambda_1^0 - \Lambda_2^0)}{\Lambda_3^{0\,2} - \Lambda_1^0 \Lambda_2^0},$$

(VII) $$\alpha_{\frac{3}{13}}^0 = \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}}\right).$$

Nous adopterons la composition suivante ([3]) :

Ion	Fraction équivalente
1	1
2	$1-x$
3	x

Nous avions posé précédemment ([3]) :

$$(\text{VIII})\qquad \left\{\begin{array}{l} \alpha_1^m \# (1-x)\,\alpha^0_{\frac{1}{12}} + x\,\alpha^0_{\frac{1}{13}} + \delta_1\, x\,(1-x),\\ \alpha_2^m \# \alpha^0_{\frac{2}{12}} + \delta_2\, x,\\ \alpha_3^m \# \alpha^0_{\frac{3}{13}} + \delta_3\,(1-x)\end{array}\right.$$

et pour l'écart à la linéarité $\Delta\Lambda^m$:

$$\Delta\Lambda^m = A_{1^\circ\,\mathrm{App}}\, x\,(1-x),$$

avec

$$A_{1^\circ\,\mathrm{App}} \# -0\sqrt{2}\,c^{\frac{1}{2}}\,(\delta_1\,\Lambda_1^0 + \delta_2\,\Lambda_2^0 + \delta_3\,\Lambda_3^0),$$

c étant la concentration globale du mélange exprimée en équivalents par litre de solution.

Des relations (VIII), nous pouvons déduire les relations

$$\delta_2 \# \alpha^\infty_{\frac{2}{13}} - \alpha^0_{\frac{2}{12}},\qquad \delta_3 \# \alpha^\infty_{\frac{3}{12}} - \alpha^0_{\frac{3}{13}}.$$

Nous sommes donc en mesure de calculer une valeur approchée de l'écart.

Si, dans une deuxième approximation, nous supposons que l'influence de l'ion commun est faible, car sa concentration est constante quel que soit x, nous pouvons négliger le terme $\delta_1\,\Lambda_1^0$ et nous obtenons

$$(\text{IX})\qquad A_{2^\circ\,\mathrm{App}} \# -0\,c^{\frac{1}{2}}\sqrt{2}\,(\delta_2\,\Lambda_2^0 + \delta_3\,\Lambda_3^0).$$

Nous obtiendrons alors :

$$A_{2^\circ\,\mathrm{App}} = -0\,c^{\frac{1}{2}}\left[\Lambda_2^0\left(1-\sqrt{\frac{\Lambda_1^0}{\Lambda_1^0+\Lambda_2^0}+\frac{\Lambda_3^0}{\Lambda_3^0+\Lambda_2^0}}\right)\frac{\Lambda_2^{0\,2}-\Lambda_1^0\,\Lambda_3^0+\Lambda_2^0\,(\Lambda_1^0-\Lambda_3^0)}{\Lambda_2^{0\,2}-\Lambda_1^0\,\Lambda_3^0}\right.$$
$$\left.+\,\Lambda_3^0\left(1-\sqrt{\frac{\Lambda_1^0}{\Lambda_1^0+\Lambda_3^0}+\frac{\Lambda_2^0}{\Lambda_2^0+\Lambda_3^0}}\right)\frac{\Lambda_3^{0\,2}-\Lambda_1^0\,\Lambda_2^0+\Lambda_3^0\,(\Lambda_1^0-\Lambda_2^0)}{\Lambda_3^{0\,2}-\Lambda_1^0\,\Lambda_2^0}\right].$$

Nous avons fait une nouvelle comparaion entre les valeurs de $A_{1^\circ\,\mathrm{App}}$ et de $A_{2^\circ\,\mathrm{App}}$ afin de voir si l'approximation faite sur l'influence de l'ion commun est justifiée. Ces valeurs sont calculées à 25°C et à la concentration $c = 0{,}1$ N, condition correspondant à des mélanges effectués expérimentalement ([4]).

Cette comparaison numérique montre que la seconde approximation faite est bien justifiée.

Nous arrivons donc à un résultat intéressant :

$$\Lambda_{2^\circ \text{App}} \neq \Lambda_{1^\circ \text{App}}.$$

Or, nous avons montré que l'emploi de $\Lambda_{1^\circ \text{App}}$ permet de prévoir les courbes de conductivité équivalente des mélanges binaires d'électrolytes 1-1, avec une bonne approximation (de l'ordre de 1 °/₀₀) mais le calcul de $\Lambda_{1^\circ \text{App}}$ [3] était long et fastidieux, car il nécessitait l'estimation numérique de α_l^*. L'emploi de $\Lambda_{2^\circ \text{App}}$ est donc très intéressant, car le calcul est alors relativement simple, comparé à celui de $\Lambda_{1^\circ \text{App}}$, et son emploi donne des résultats avec une aussi bonne approximation.

N. B. — Les différents résultats numériques cités ci-dessus seront communiqués sur demande.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

[1] L. ONSAGER et S. K. KHIM, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 215.
[2] J. QUINT et A. VIALLARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2153.
[3] J. QUINT, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, 1969, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.
[4] J. QUINT et A. VIALLARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 913.

*Laboratoire
de Chimie physique II,*
17 ter, *rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

MÉTALLURGIE. — *Influence de la température d'essai sur la propagation d'une rupture intergranulaire dans un acier sensible à la fragilité de revenu.* Note (*) de MM. **Michel Guttmann** et **Paulo-Roberto Krahe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le microscope à balayage a permis de montrer que la rupture intergranulaire est favorisée, par rapport au clivage, lorsqu'on élève la température d'essai dans le domaine de températures où la rupture est fragile.

Ce type de comportement s'observe avant et après un revenu fragilisant ; il est donc indépendant de la ségrégation des impuretés et s'avère ainsi être une propriété intrinsèque de la propagation de la rupture fragile lorsque celle-ci présente un faciès mixte inter- et intracristallin. L'adoucissement dû au revenu supplémentaire fragilisant est négligeable, donc ne joue aucun rôle dans le phénomène observé.

Il est admis depuis longtemps [(1), (2), (3)] que l'une des caractéristiques principales de la fragilité de revenu des aciers trempés et revenus faiblement alliés est l'apparition d'un faciès de rupture fragile fortement intergranulaire après un maintien de longue durée à 500°C, alors que le clivage est le mode de rupture largement dominant à la suite d'un revenu à plus haute température (650°C). Ce changement s'accompagne d'une forte augmentation de la température de transition, et, comme cela a été découvert plus récemment, d'une forte ségrégation d'impuretés aux anciens joints austénitiques [(4), (5), (6), (8), (9)].

Pour une composition, une structure (la martensite revenue), et un traitement de sensibilisation donnés, on ne savait augmenter la proportion de décohésion intergranulaire par rapport au clivage qu'en augmentant la taille initiale du grain austénitique (7). Nous avons mis en évidence que l'importance relative de ces deux faciès de rupture fragile dépend également de la température de l'essai. Ce résultat a été obtenu par examen au microscope électronique à balayage des surfaces de rupture d'éprouvettes de traction cylindriques entaillées annulairement.

TABLEAU

État	Traitement thermique (*)			Limite élastique inférieure (kg/mm²)		Dureté Vickers
	950°C	650°C	500°C	T = 22°C	T = —196°C	
NF.........	1/2 h	1 h	–	59	114	240 ± 5
F..........	1/2 h	1 h	100 h	58	111	237 ± 5

(*) Tous les maintiens sont suivis d'une trempe eau.

La figure 1 *a* représente la variation de la contrainte de rupture fragile pour cette géométrie, dans le cas des deux traitements thermiques NF et F (tableau) ; la vitesse de traction était assez élevée (2 cm/mn) afin d'augmen-

ter la température de transition [10], ce qui élargit le domaine de rupture fragile qui nous intéresse; l'acier synthétique utilisé (0,20 % C, 2 % Mn) contenait comme impuretés 820.10^{-6} Sb, et 60.10^{-6} P.

Dans ces conditions, on observe que la propagation de la rupture fragile le long des anciens joints austénitiques est favorisée par l'élévation de la température dans le domaine fragile, pour devenir le mode de propagation

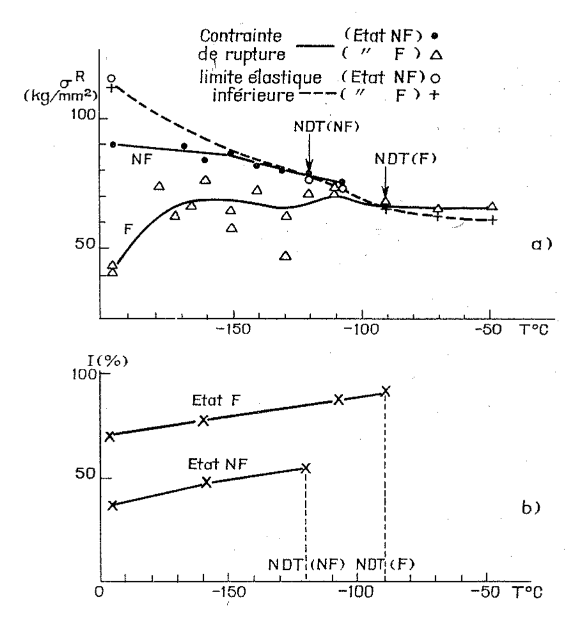


Fig. 1. — Influence de la température de l'essai sur les propriétés de rupture :

(a) σ^R = contrainte de rupture;

(b) $I = \dfrac{\text{aire des surfaces de décohésion intergranulaires}}{\text{aire totale de la surface de rupture fragile observée}}$.

quasi unique au voisinage de NDT (température d'apparition du faciès ductile); et réciproquement l'abaissement de la température fait augmenter la proportion de clivage.

Cette variation est illustrée par les figures 2 et 3, pour l'état F où la ségrégation d'antimoine aux joints est importante [6]. Mais dans l'état NF, où le clivage avait été jusqu'ici le mode de rupture fragile le plus souvent observé, il a été possible [[3], [4], [6], [8]] d'obtenir pour certains aciers, en particulier pour le présent alliage [6], une assez forte proportion de décohésion intergranulaire, qui augmente également avec la température comme dans l'état F (*fig.* 4 et 5). Les courbes de la figure 1 *b* font apparaître cette analogie.

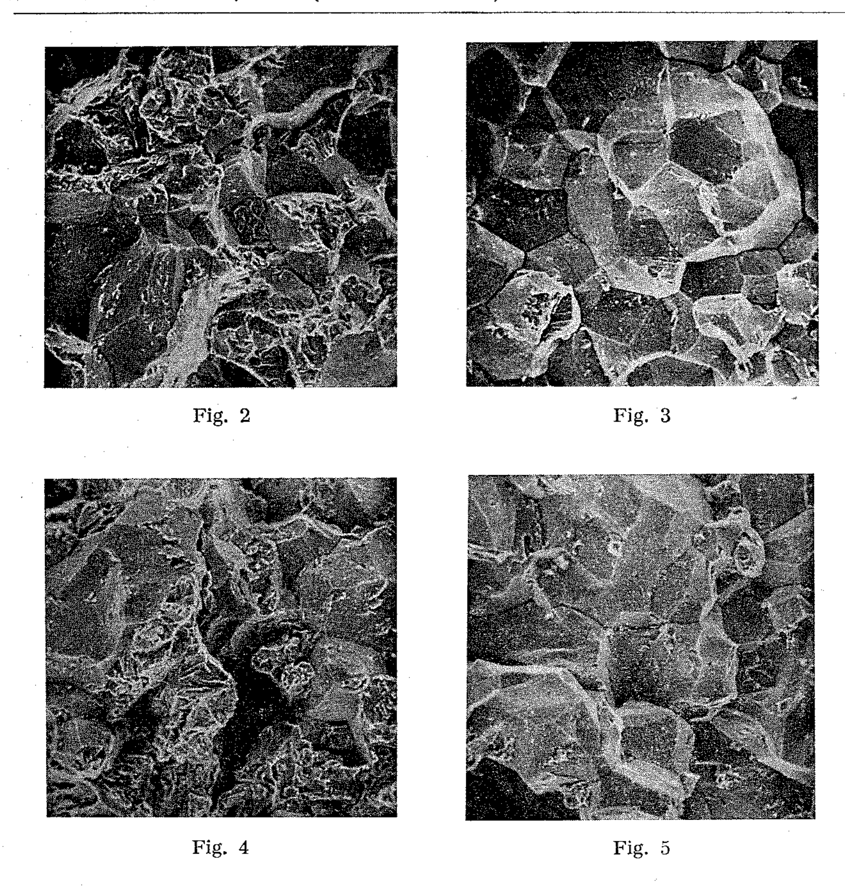


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 4 Fig. 5

Fig. 2, 3, 4 et 5. — Surfaces de fracture observées au microscope à balayage (G × 275)

Fig. 2. — État F, T = — 196°C.
Fig. 3. — État F, T = — 90°C, $(NDT)_F$.
Fig. 4. — État NF, T = — 196°C.
Fig. 5. — État NF, T = — 120°C, $(NDT)_{NF}$.

La ségrégation mesurée sur ces surfaces intergranulaires est pratiquement nulle ou du moins très faible [(6), (8)] et la température NDT plus basse, — 120°C au lieu de — 90°C dans l'état F (*fig.* 1).

Or le revenu à 500°C ne provoque pratiquement pas d'adoucissement supplémentaire, ce qui ressort des mesures de dureté et de limite élastique (tableau) : les microstructures des deux états, examinées sur lames minces au microscope électronique ne présentent pas de différences visibles.

Les différences essentielles (11) entre ces états résident donc dans le degré de ségrégation vers les joints et dans celles des propriétés de rupture

à basse température qui y sont liées. En particulier, la contrainte de rupture σ^R, est abaissée par la ségrégation (*fig.* 1 *a*) : puisque dans l'état F les joints de grains sont les seules surfaces dont la cohésion a pu être affaiblie par le revenu à 500°C, on peut en déduire que σ^R est la contrainte *d'initiation*, et que dans cet état, l'initiation de la rupture est intergranulaire.

Pour ce qui concerne la *propagation* de la fissure, il découle des considérations précédentes que le chemin intergranulaire sera également fortement favorisé par la ségrégation, ce qui apparaît sur les fractographies et dans le décalage des deux courbes de la figure 1 *b*.

Mais au contraire de celles de la figure 1 *a*, ces courbes présentent la même loi tendancielle de variation avec la température, quelle que soit la ségrégation, ce qui indique que ce type de variation est une propriété intrinséque du mode de rupture fragile mixte inter et transgranulaire pour ce genre de martensite revenue et pour le niveau de force considéré.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) B. C. Woodfine, *J. I. S. I.*, 173, 1953, p. 240.
(2) C. J. Mc Mahon, *Temper embrittlement in steels*, A. S. T. M., STP 407, 1968, p. 3.
(3) J. R. Low, *Trans. A. S. M.*, 242, 1968, p. 14.
(4) H. L. Marcus et P. W. Palmberg, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1664.
(5) D. F. Stein, A. Joshi et R. P. Laforce, *Trans. A. S. M.*, 62, 1969, p. 777.
(6) M. Guttmann, P. R. Krahe, F. Abel, G. Amsel, M. Bruneaux et C. Cohen, *Scripta Met.*, 5, n° 6, 1971, p. 479.
(7) J. M. Capus, *J. I. S. I.*, 200, 1962, p. 222.
(8) R. Viswanathan, *Metallurgical Transactions*, 2, 1971, p. 809.
(9) R. Viswanathan et T. P. Sherlock, *Long time temper embrittlement in* Ni—Cr—Mo—V *Steels*, Scientific paper 70-1 D 9 LOROT-P2, 31 décembre 1970.
(10) A. S. Tetelman et A. J. Mc Evilly, *Fracture of structural Materials*, Wiley, New-York, 1967, p. 321.
(11) Il faut une fragilisation beaucoup plus longue pour faire apparaître d'autres différences (9).

Centre des Matériaux
de l'École Nationale Supérieure des Mines
de Paris,
R. N. 7, 91-*Corbeil-Essonnes,*
Essonne.

MÉTALLURGIE. — *Étude du chargement en hydrogène d'un alliage inoxydable à haute teneur en nickel.* Note (*) de MM. **Amand Besnard**, **Henri Coriou**, **Lucien Grall** et **Gérard Pinard-Legry** présentée par M. Georges Chaudron.

Le chargement en hydrogène des alliages austénitiques « fer-chrome-nickel » peut provoquer, sur une faible épaisseur de métal, une modification de la structure. Dans le cas particulier de l'Inconel 600, on met en évidence la formation d'un composé hydrogéné peu stable dont la décomposition entraîne, sur le métal à l'état hypertrempé, la formation de fissures transgranulaires; lorsque l'alliage a subi un traitement préalable de sensibilisation, la fissuration est à la fois inter et transgranulaire.

On connaît depuis longtemps le rôle néfaste de l'introduction de faibles quantités d'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques de certains matériaux, tels que les aciers de structure cubique centré; par contre, les alliages inoxydables austénitiques de maille cubique à faces centrées ne peuvent être fragilisés que pour des teneurs importantes en hydrogène et seulement sur une faible épaisseur de métal. Il n'est cependant pas exclu que cette action de l'hydrogène, même superficielle, puisse intervenir dans les phénomènes de corrosion sous contrainte rencontrés sur ces matériaux mis en présence de solutions chlorurées ou dans l'eau à haute température ([1]).

Dans les alliages du type Fe, 18 % Cr, 10 % Ni, dont la structure austénitique est métastable, la pénétration d'hydrogène conduit à la formation de martensite ([2]); dans les alliages riches en nickel, une telle transformation n'est toutefois plus possible.

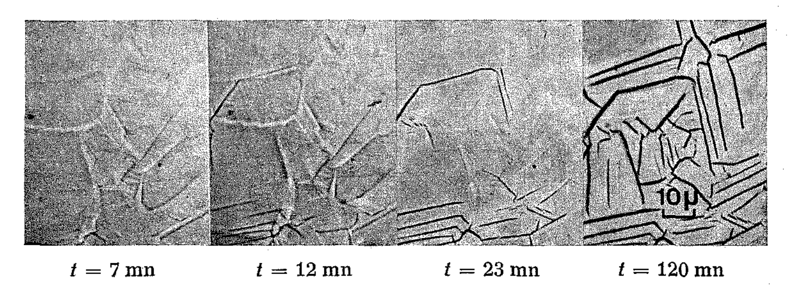
On a donc étudié les conséquences d'un chargement cathodique en hydrogène sur l'Inconel 600; la composition de l'alliage utilisé est la suivante :

C = 0,04 %, Cr = 14,9 %, Ni = 78,4 %,
Mn = 0,12 %, Si = 0,12 %, Ti = 0,25 %.

Le chargement en hydrogène est effectué, par voie électrolytique, dans une solution normale d'acide sulfurique additionnée de 250 $mg.l^{-1}$ d'arsenic (sous forme d'arsenite de sodium) à 25°C. Avant essai, les éprouvettes, ayant subi un traitement d'hypertrempe pour la mise en solution des carbures, sont polies électrolytiquement en bain acéto-perchlorique.

Après 1 h de chargement cathodique, sous une densité de courant de 40 $mA.cm^{-2}$, on observe sur l'Inconel 600 un réseau de lignes de glissement qui traduisent l'existence de contraintes élevées à la surface de l'alliage;

après quelques minutes de vieillissement à l'air, des fissures rectilignes se développent lentement, leur croissance se poursuivant pendant quelques heures (*fig.* 1). Simultanément, un dégagement d'hydrogène se produit au niveau de ces fissures (*fig.* 2) dont le parcours transgranulaire suit les



$t = 7$ mn $t = 12$ mn $t = 23$ mn $t = 120$ mn

Fig. 1. — Aspects successifs d'une plaquette d'Inconel 600 (état hypertrempé) après chargement en hydrogène (1 h, 40 mA.cm^{-2}) et vieillissement à l'air pendant un temps *t*.

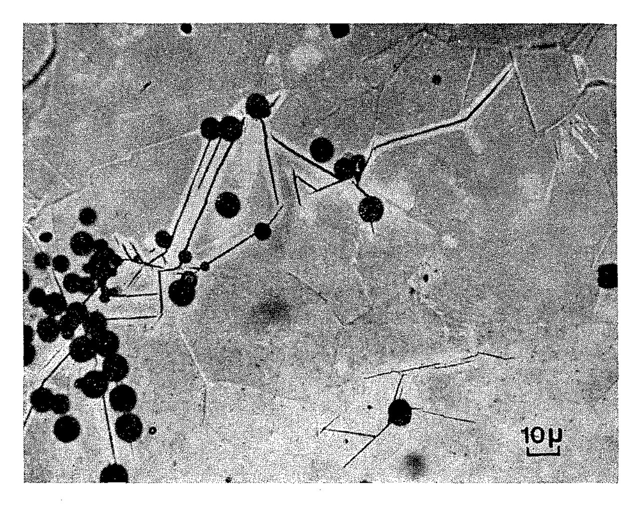


Fig. 2. — Mise en évidence du dégagement d'hydrogène au niveau des fissures, pendant le vieillissement à l'air; l'échantillon est recouvert d'un film d'huile de cèdre (3).

traces des plans cristallographiques (100) (*fig.* 3). L'examen par diffraction de rayons X des éprouvettes chargées en hydrogène permet l'interprétation des observations micrographiques précédentes.

Immédiatement après le chargement (1 h, 40 mA.cm^{-2}), le diagramme de diffraction présente des raies très intenses correspondant à une phase cubique à faces centrées de paramètre $a = 3{,}67 \pm 0{,}01$ Å. Au cours du

vieillissement à l'air, c'est-à-dire lors de la fissuration, l'intensité de ces raies diminue alors que celle des raies de la matrice austénitique augmente ($a = 3{,}57$ Å).

Cette phase c. f. c. correspond à un composé hydrogéné qui prend naissance pendant le chargement; son paramètre étant plus grand que celui

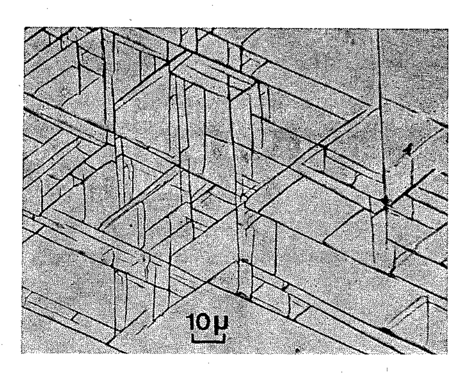


Fig. 3. — Fissuration créée par un chargement en hydrogène d'un monocristal du type de l'Inconel 600 sur un plan voisin de (111).

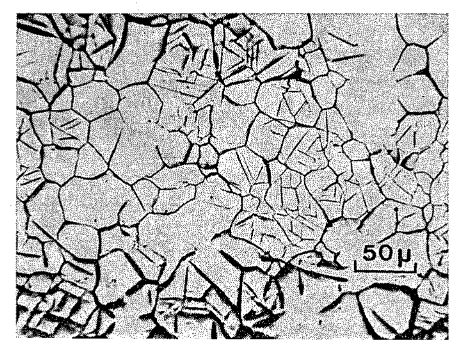


Fig. 4. — Fissuration inter et transgranulaire sur un fil du type de l'Inconel 600 ayant subi un traitement de revenu (1 h, 700°C) avant le chargement en hydrogène.

de la matrice ($\times 1{,}03$), il en résulte une déformation du réseau conduisant à la formation de lignes de glissement. Cet hydrure instable se décompose ensuite, en laissant un réseau de fissures à la surface du métal, selon les plans (100) suivant lesquels il s'était vraisemblablement formé. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus sur le nickel pur ([4]).

Pour l'Inconel 600, à l'état hypertrempé, la fissuration est toujours ici de nature transgranulaire; on a donc recherché les conditions pouvant conduire à une fragilité intergranulaire qui est celle que l'on rencontre

dans certains essais de corrosion sous tension [5]. Ainsi, l'application d'une contrainte avant ou pendant le chargement en hydrogène ne modifie pas l'aspect des fissures. Par contre, sur une éprouvette ayant subi un traitement thermique de revenu (1 h à 700°C), l'hydrogène provoque la formation de fissures dont le parcours est à la fois inter et transgranulaire (*fig.* 4).

Ayant montré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'Inconel 600 n'était pas modifié par le revenu, il faut attribuer l'apparition de cette nouvelle fragilité aux modifications intervenues dans les joints au cours du traitement thermique et, en particulier, à l'importante précipitation de carbures. En effet, comme dans les aciers ferritiques [6], l'hydrogène s'accumule de préférence dans les régions fortement perturbées telles que les interfaces carbures-matrice. Ce mécanisme conduit à la formation de microcriques le long des joints de grains et permet de rendre compte de la fissuration intergranulaire observée dans ce cas.

En conclusion, l'Inconel 600 est susceptible de se fissurer sous l'action de l'hydrogène; cette fissuration, qui n'affecte qu'une faible épaisseur de métal, est provoquée par la décomposition d'un hydrure peu stable. Sur le métal à l'état hypertrempé, ces fissures ont un parcours transgranulaire; lorsque, par un traitement thermique de revenu, on provoque une précipitation de carbures au niveau des joints de grains, la fissuration suit un trajet à la fois inter et transgranulaire.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) N. A. NIELSEN, *Corrosion*, 27, 1971, p. 173.
(2) M. L. HOLZWORTH et M. R. LOUTHAN, *Corrosion*, 24, 1968, p. 110.
(3) M. Y. DADIAN, *Thèse*, Paris, 1967.
(4) A. JANKO et A. SZUMMER, *Bull. Acad. Pol. Sci.* (série Chimie), 14, 1966, p. 885.
(5) H. CORIOU, L. GRALL, Y. LE GALL et S. VETTIER, 3e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1959, North Holland Publishing Co, Amsterdam, p. 161-169.
(6) J. F. NEWMAN et L. L. SHREIR, *J. Iron and Steel Inst.*, 1969, p. 1369.

Commissariat à l'Énergie atomique,
Service d'Étude
de la Corrosion et d'Électrochimie,
Centre d'Études nucléaires
de Fontenay-aux-Roses,
92-Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Interactions des cations bivalents avec des polyanions à densité de charge variable.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo**, MM. **Bernard Loiseleur** et **Michel Milas**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans ce travail, nous présentons un traitement électrostatique qui est une extension de ce qui est admis dans le cas des ions monovalents. Nous montrons que la fraction de charge libre calculée est en bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées à l'aide d'une électrode spécifique (1).

Introduction. — Nous avons montré expérimentalement (1) que l'activité des cations bivalents était indépendante de la nature du cation dans la série des alcalino-terreux, et qu'elle était directement conditionnée par le paramètre de charge du polyion. Néanmoins, aucune théorie ne permet à l'heure actuelle de prévoir le coefficient d'activité des cations bivalents avec un accord satisfaisant (2).

Dans ce travail, nous adoptons le modèle physicochimique à symétrie cylindrique proposé par Lifson et Katchalsky; par analogie avec ce qui a été fait avec des ions monovalents [(3), (4)], nous avons calculé la distribution des potentiels électrostatiques ψ et des ions compensateurs au voisinage des polyanions carboxyméthylcelluloses, que l'on considère localement rigides; nous limitons l'exposé du traitement théorique au cas des polyélectrolytes à densité de charge élevée ($\lambda > \lambda_0$).

1. Distribution des potentiels. — Nous reprenons dans le cas particulier des ions bivalents la résolution de l'équation de Poisson en coordonnées radiales en tenant compte de la loi de distribution de Boltzmann. Cette étude est une extension du traitement réalisé dans le cas des ions monovalents (4); nous conservons donc les mêmes hypothèses et ne donnerons que les principales expressions analytiques.

L'équation à résoudre est la suivante :

$$\nabla\psi(r) = -\frac{4\pi}{D}\rho_0 \exp\left(-\frac{2\varepsilon\psi(r)}{kT}\right), \qquad (1)$$

avec $\rho_0 = \nu\varepsilon/\pi(R^2 - a^2)h$, la densité moyenne de charge; ε, la charge de l'électron; ν/h, nombre de sites ioniques par unité de longueur du polyélectrolyte.

L'intégration dans le cas des polyélectrolytes à haute densité de charge ($\lambda > \lambda_0$) conduit à l'expression analytique suivante pour ψ :

$$\psi(r) = \frac{kT}{2\varepsilon}\ln\left\{\frac{4\lambda}{|\beta|^2}\frac{r^2}{R^2 - a^2}\sin^2[|\beta|\ln(Ar)]\right\}, \qquad (2)$$

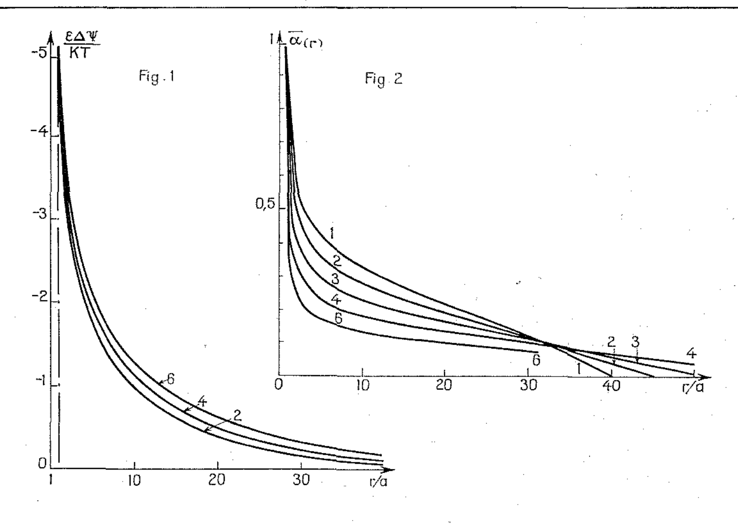


Fig. 1. — Distribution des potentiels au voisinage d'un polyion à densité de charge variable.

Fig. 2. — Fraction de charge $\bar{\alpha}(r)$ en fonction de la distance à l'axe du polyion. 1 : $\overline{\text{DS}} = 1$; 2 : $\overline{\text{DS}} = 1{,}25$; 3 : $\overline{\text{DS}} = 1{,}6$; 4 : $\overline{\text{DS}} = 2{,}1$; 5 : $\overline{\text{DS}} = 2{,}49$; 6 : $\overline{\text{DS}} = 2{,}9$.

avec A et β deux constantes d'intégration déterminées par

$$2\lambda = \frac{1 + |\beta|^2}{1 + |\beta| \operatorname{cotg}\left[|\beta| \ln\left(\frac{R}{a}\right)\right]} \quad \text{et} \quad |\beta| \ln A = -|\beta| \ln R - \operatorname{arc\,tg} |\beta|.$$

La différence de potentiel entre r variable et R limite du volume cellulaire devient

$$\text{(3)} \qquad \Delta\psi(r) = \frac{kT}{2\varepsilon} \ln\left\{\frac{1 + |\beta|^2}{|\beta|^2} \frac{r^2}{R^2} \sin^2[|\beta| \ln(A\, r)]\right\}$$

et la différence de potentiel entre la surface du polyion a et la distance R devient,

$$\text{(4)} \qquad \Delta\psi(a) = \frac{kT}{2\varepsilon} \ln\left\{\frac{a^2}{R^2} \frac{1 + |\beta|^2}{|\beta|^2 + (2\lambda - 1)^2}\right\}.$$

L'expression (4) permet de passer à l'exploitation des courbes de neutralisation du polyacide ([5]).

La figure 1 donne les variations de la fonction (3) pour des CMC à différents degrés de substitution ($\overline{\text{DS}}$); les concentrations en équivalents. l^{-1} sont identiques et égales à $1{,}75.10^{-3}$ quel que soit le $\overline{\text{DS}}$. On note que

les potentiels de surface (en valeur absolue) sont toujours plus faibles que ceux obtenus avec les ions monovalents [4]; ces valeurs sont consignées dans le tableau ci-dessous.

2. Étude de la distribution des ions. — Si on appelle $f(r)$ la fraction de charge comprise dans un volume cylindrique entre a et r variable, on peut écrire :

$$f(r) = \frac{2\pi h \rho_0 \int_{r=a}^{r} r \exp\left(-\frac{2\varepsilon\psi(r)}{kT}\right) dr}{2\pi h \rho_0 \int_{r=a}^{r=R} r \exp\left(-\frac{2\varepsilon\psi(r)}{kT}\right) dr}.$$

Puisque $\rho_0 = n_i z_i \varepsilon$, $\bar{\alpha}(r) = 1 - f(r)$ représente la fraction de charge comprise entre r et R; l'expression de $\bar{\alpha}(r)$ devient

$$\bar{\alpha}(r) = \frac{1}{2\lambda}\{1 + |\beta| \operatorname{cotg}[|\beta| \ln(A r)]\} \tag{5}$$

dont la valeur particulière correspondant au minimum de la probabilité de distribution est donnée par $\bar{\alpha}(r_{min}) = 1/4\lambda$.

Tableau

$\overline{DS}$	$\frac{\mid\varepsilon\Delta\psi(a)\mid}{kT}$	$\frac{D}{D_0}$	$\bar{\alpha}_2$	$\bar{\alpha}_1$	γ^{+2}_{exp}
1	4,138	0,329	0,365	0,28	0,310
1,25	4,555	0,265	0,289	0,228	–
1,60	4,998	0,207	0,226	0,179	0,190
2,10	5,469	0,156	0,179	0,136	0,170
2,49	5,757	0,131	0,144	0,114	0,145
2,90	6,010	0,112	0,128	0,097	0,140

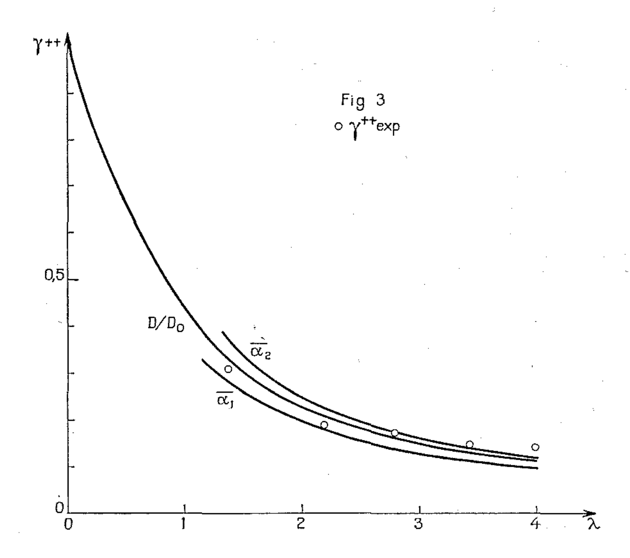
Les variations de $\bar{\alpha}(r)$ (5) en fonction de r/a sont portées sur la figure 2; on peut noter immédiatement une condensation beaucoup plus importante de contre-ions au voisinage du polyion dans le cas des ions bivalents par rapport aux résultats obtenus avec des ions monovalents.

3. Activité des ions bivalents. Discussion des résultats expérimentaux. — Dans le tableau ci-dessus, nous donnons les valeurs expérimentales de γ^{+2} (fraction équivalente libre) [1] et les valeurs théoriques calculées. Nous avons repris les hypothèses émises précédemment et qui permettent une bonne approche des valeurs des coefficients d'activité des contre-ions [4]; nous calculons $\bar{\alpha}_1$ et $\bar{\alpha}_2$.

Nous avons montré précédemment que le coefficient de diffusion libre (D/D_0) proposé par Lifson et Jackson [6] est une bonne estimation du coefficient d'activité; nous avons donc recalculé ce coefficient dans le cas des ions bivalents; il vient

$$\frac{D_0}{D} = \lambda \cdot \frac{(13 + |\beta|^2)}{(1 + |\beta|^2)(4 + |\beta|^2)} \quad \text{pour} \quad R \gg a. \tag{6}$$

L'ensemble des résultats est porté sur la figure 3; on note un très bon accord entre les valeurs théoriques de D/D_0 et, à un moindre degré, de $\overline{\alpha}_2$ avec les valeurs expérimentales. Les calculs correspondants aux différentes



Fraction de charge libre expérimentale et calculée pour des CMC à $\overline{DS}$ variables.

expressions analytiques ont été effectués sur calculatrice électronique (« IBM » 360/67 IMAG) en suivant le même algorigramme que celui réalisé pour les ions monovalents (4).

On peut donc conclure qu'un traitement électrostatique est une approche intéressante pour rendre compte des propriétés thermodynamiques des solutions de polyélectrolytes tels que les carboxyméthylcelluloses.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) M. Rinaudo et M. Milas, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1170.
(2) D. Dolar, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 56, 1967, p. 13.
(3) S. Lifson et A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, 13, 1954, p. 43-65.
(4) M. Rinaudo et B. Loiseleur, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 882.
(5) M. Rinaudo, B. Loiseleur et M. Milas, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1148.
(6) S. Lifson et J. L. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2410.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
Domaine Universitaire,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate de glycyl*-L, *phénylalanine, monohydrate (configuration absolue)*. Note (*) de M. **Michel Cotrait**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline de la glycyl-L, phénylalanine a été déterminée dans le cadre d'une étude d'oligopeptides à résidus cycliques phénylalanine, tyrosine, histidine et proline. Elle cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ avec 4 molécules par maille :

$$a = 8,663 \text{ Å}, \qquad b = 26,895 \text{ Å}, \qquad c = 6,038 \text{ Å}.$$

Les densités calculées et mesurées sont respectivement 1,305 et 1,29. Les intensités de 1390 réflexions indépendantes ayant un angle de Bragg, limité à 58° par suite d'une agitation thermique assez forte, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique à quatre cercles « Siemens ». Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, étant donné la petite taille du cristal utilisé ($0,2 \times 0,3$ mm^2)

Détermination de la structure. — La structure a été assez facilement résolue. L'étude de la fonction de Patterson ponctualisée a permis de déterminer la position de l'ion chlore ainsi que l'orientation du cycle phényle. Trois synthèses de Fourier, calculées avec les phases correspondant à un nombre croissant d'atomes, ont permis d'obtenir la structure finale. L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés (programme d'Ahmed) avec des facteurs d'agitation thermique isotropes puis anisotropes a conduit à un facteur de reliabilité $R = 0,078$. Les paramètres atomiques correspondants sont les suivants :

Tableau

Atome	x	y	z	Bi (A²)	β_{11} (×10⁴)	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Cl^- (01)...	0,4139	0,8350	0,6566	(4,12)	82	18	353	17	9	— 3
O (02)...	0,2677	0,7507	0,2638	(4,29)	132	15	345	— 3	— 8	12
N (03)...	0,1621	0,7668	0,9459	(3,97)	96	18	291	6	31	23
C (04)...	0,1191	0,7196	0,8402	(4,33)	76	19	329	1	37	11
C (05)...	0,2579	0,6864	0,8046	(3,45)	82	16	254	17	32	1
O (06)...	0,3783	0,6928	0,9090	(4,42)	81	22	340	19	— 92	9
N (07)...	0,2390	0,6502	0,6598	(3,75)	76	14	336	5	59	2
C (08)...	0,3619	0,6147	0,6108	(3,92)	92	12	313	11	— 36	2
C (09)...	0,5016	0,6411	0,5151	(3,61)	92	12	331	6	— 47	1
O (10)...	0,6319	0,6193	0,5733	(4,83)	83	18	593	67	— 89	4
O (11)...	0,4944	0,6764	0,3963	(4,67)	114	16	374	48	35	14
C (12)...	0,3009	0,5770	0,4411	(4,65)	130	14	487	—20	—112	— 9
C (13)...	0,4093	0,5341	0,3970	(4,64)	106	15	352	—19	2	—17
C (14)...	0,4199	0,4963	0,5446	(6,25)	163	15	506	7	117	— 5
C (15)...	0,5115	0,4552	0,5118	(7,60)	248	17	664	—14	119	12
C (16)...	0,5949	0,4528	0,3241	(7,82)	206	27	747	—88	63	17
C (17)...	0,5911	0,4874	0,1709	(7,28)	171	38	441	—92	125	—12
C (18)...	0,4962	0,5313	0,2040	(6,40)	191	30	415	1	— 29	—35

La projection de la structure parallèlement à l'axe Oz est représentée sur la figure 1.

Les positions de la plupart des atomes d'hydrogène ont ensuite été révélées par des synthèses différences de Fourier. L'affinement de l'ensemble des paramètres atomiques (x, y, z et B pour les atomes d'hydrogène) a été repris en tenant compte de la dispersion anormale du rayonnement CuK_α par les ions Cl^- ($\Delta f'_0 = +0{,}3$; $\Delta f''_0 = 0{,}7$). Le facteur de reliabilité final est $R = 0{,}042$ pour la glycyl-L, phénylalanine et $R = 0{,}056$ pour son énantiomère.

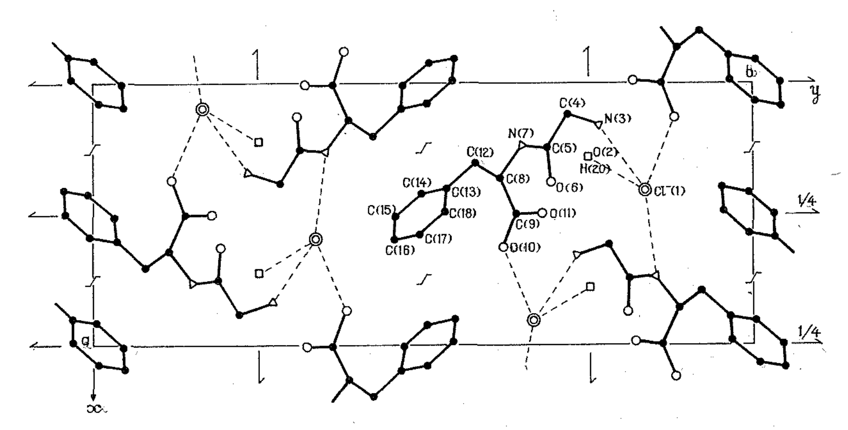


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe O z.

Soulignons l'agitation thermique très élevée du groupement phényle (coefficients B_i de l'ordre de 7 $Å^2$) plus particulièrement des atomes C (15), C (16), C (17), plus grande que pour les autres atomes (coefficients B_i voisins de 4 $Å^2$); elle est vraisemblablement due à une libration du groupement phényl perpendiculairement à son plan. Il en résulte que les écarts-types sur les longueurs de liaison $\sigma(l)$ sont notablement plus élevés pour les liaisons C—C du groupe phényle [$\sigma(l) \simeq 0{,}008$ Å] que pour les autres liaisons [$\sigma(l) \simeq 0{,}005$ Å]; ils sont de l'ordre de 0,035 Å pour les distances OH, NH et CH, comprises entre 0,90 et 1,05 Å.

Conformation de la molécule. — La conformation de la molécule de glycyl-L, phénylalanine, représentée sur la figure 2, est entièrement définie par les angles de torsion habituellement désignés par ψ_1, φ_2, ψ_2, χ_1 et χ_2 [1] :

1° φ_2, ψ_2 et χ_1 sont les angles de rotation des plans moyens des groupements peptidique, carboxylique et benzyle, le sens positif étant indiqué sur la figure 2, et le plan N (7)-C (8)-C (9) étant pris comme plan origine. Ces angles sont respectivement de 118, — 33 et + 173° contre 134, — 32 et + 188° pour le glycyl-L, tyrosine HCl [2];

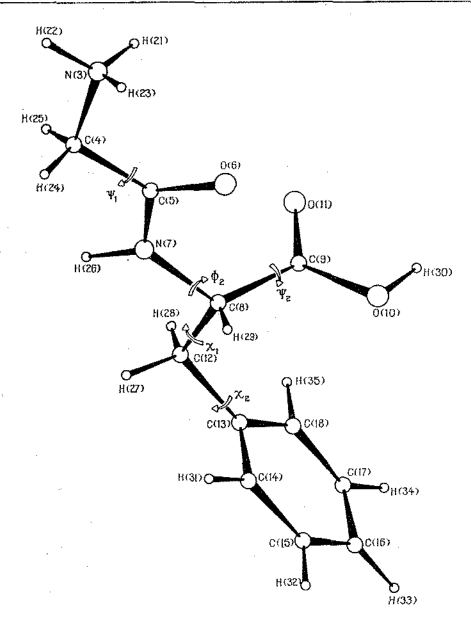


Fig. 2. — Conformation de la molécule de glycyl-L, phénylalanine.

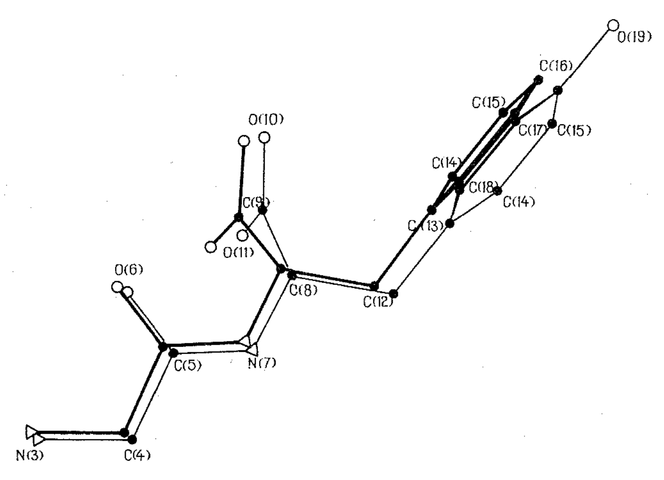


Fig. 3. — Projection des molécules de glycyl-L, phénylalanine (trait épais) et de glycyl-L, tyrosine (trait fin) sur leur plan peptidique.

2° ψ_1 représente l'écart angulaire de l'atome N (3) (groupement NH_3^+) au plan peptidique et χ_2 est l'angle de rotation du groupement phényle. Ils valent respectivement — 19 et + 88°, contre — 7 et + 65° pour le glycyl-L, tyrosine HCl.

Les projections de ces deux dipeptides sur leur plan peptidique C (4)-C (5)-O (6)-N (7)-C (8), représentées sur la figure 3, montrent l'analogie conformationnelle.

LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES. — La cohésion cristalline est assurée :

1° par des liaisons de type de Van der Waals entre les groupements phényle;

2° par des liaisons hydrogène fortes (3,07 Å) entre les ions Cl^- et les groupements COOH, et d'autres plus faibles (3,33 et 3,42 Å) avec les groupements NH_3^+ et NH d'une molécule voisine.

Par contre, la molécule d'eau est exclusivement liée à l'ion Cl^- par une liaison hydrogène forte $Cl^-\ldots H—O$ (groupement COOH) de 3,14 Å et remplit ainsi une lacune de la structure.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) N. G. RAMACHANDRAN, *Conformation of Biopolymers*, Academic Press, 1967.
(2) D. W. SMITH et E. H. WIEBENGA, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 531.

Laboratoires de Chimie physique A
et de Cristallographie
associés au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude de dérivés tétrapyrazinés de l'iridium* (III). Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, transmise par M. Georges Champetier.

Hydrolyse photochimique de *cis*-$NaIrPyr_2Cl_4$ en $IrPyr_2H_2OCl_3$. Obtention de $IrPyr_4Cl_2Cl$ par réaction de la pyrazine, en présence d'éthanol, sur $K_2IrH_2OCl_5$, $NaIrPyr_2Cl_4$, $IrPyr_2H_2OCl_3$ et $IrPyr_3Cl_3$. Isolement des sels de $IrPyr_3(PyrH)\,Cl_2^{2+}$ avec les acides forts (HNO_3, $HClO_4$), ainsi que de $IrPyr_3\,(PyrAg)\,Cl_2\,(NO_3)_2$.

Des complexes comportant une, deux ou trois molécules de pyrazine liées à l'iridium ont été obtenus [(1), (2)]. Je décris maintenant un autre composé dipyraziné, le dérivé aquo $IrPyr_2H_2OCl_3$, et surtout des sels du cation tétrapyraziné $IrPyr_4Cl_2^+$.

I. Complexe dipyraziné. — *cis-Trichloroaquodipyrazineiridium* (III). — Un composé unique est obtenu par hydrolyse photochimique du *cis*-tétrachlorodipyrazineiridate de sodium. Une solution aqueuse à 7 % (sursaturée) de *cis*-$NaIrPyr_2Cl_4.H_2O$ (2) est irradiée pendant 4 jours (3). La solution, initialement jaune orangé, se décolore partiellement et la majeure partie du produit se dépose; on concentre à très petit volume sous vide. Après trois ou quatre lavages avec le minimum d'eau, le corps ne contient plus de NaCl (calcination d'une prise d'essai). Il est purifié par redissolution dans l'eau bouillante et concentration sous vide; Rdt 50 %.

Poudre microcristalline jaune orangé, peu soluble dans l'eau, très soluble dans la soude M, avec régénération par l'acide acétique; réaction légèrement acide au tournesol.

cis-$IrPyr_2H_2OCl_3.H_2O$: calculé %, C 19,42; H 2,44; Cl 21,50; N 11,32; trouvé %, C 19,07, 19,18; H 2,75, 2,45; Cl 21,21, 21,11; N 11,36, 11,24.

Le composé *trans*-$NaIrPyr_2Cl_4$, trop peu soluble (2), n'est pas irradié.

II. Complexe tétrapyraziné et ses dérivés. — 1. *Chlorure de dichlorotétrapyrazineiridium* (III). — Un seul composé est isolé par réaction de la pyrazine et de plusieurs matières premières. Il ne se forme qu'en présence d'éthanol; une influence catalytique analogue avait été observée pour les dérivés tétrapyridinés, de l'iridium [(4), (5)] et surtout du rhodium [(6), (7)].

a. A partir de $IrH_2OCl_5^{2-}$ *ou* $IrCl_6^{3-}$: la réaction est conduite à la température de formation du dérivé tripyraziné (2), mais avec une durée plus réduite. En l'absence d'éthanol, quelles que soient la température et la durée, on obtient soit des mélanges de di- et de tripyraziné, soit uniquement du tripyraziné pur.

On chauffe en tube scellé, pendant quelques minutes dans l'eau bouillante, puis 75 mn à 180°, une partie de $K_2IrH_2OCl_5$, 3 parties de pyrazine et 20 parties d'un mélange éthanol 5 %, eau 95 %; la réaction est légè-

rement ralentie s'il n'y a que 2 % d'éthanol. Le dérivé tripyraziné cristallise par refroidissement; Rdt 26 %. On peut s'étonner que ce taux de tripyraziné soit constant, indépendamment de la durée du chauffage (jusqu'à 4 h) et de la concentration de l'éthanol (jusqu'à 33 %), alors que le tripyraziné peut être transformé lui-même en tétrapyraziné (*vide infra*); toutefois, une concentration élevée en éthanol favorise la production de résine.

Il est possible que cette inhibition, au moins partielle, de la réactivité du trypyraziné soit une conséquence d'une altération d'une fraction de l'éthanol, qui joue le rôle de réducteur dans ces substitutions [([5]), ([7])].

Le dérivé tripyraziné est isolé sous forme de cristaux jaune foncé, de forme légèrement différente de celle des échantillons antérieurs, jaune orangé, obtenus sans éthanol ([2]).

$IrPyr_3Cl_3$: calculé %, Ir 35,66; Cl 1974; trouvé %, Ir 35,33; Cl 19,50.

Par évaporation à sec sous vide (H_2SO_4), l'excès de pyrazine est éliminé. On purifie le composé tétrapyraziné par plusieurs lavages avec très peu d'eau (élimination de résines et de KCl, suivie par calcination de prises d'essai), redissolution, filtration et évaporation lente; Rdt 40 %. Un second jet (Rdt 7 % environ) est obtenu à partir des dernières eaux de lavage, par précipitation du nitrate acide (*voir* plus loin).

Jaune pâle, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol et la propanone; réaction neutre au tournesol.

Il forme plusieurs hydrates, dans des conditions semblables.

Aiguilles, souvent arborescentes (forme la plus courante), à 2 ou à 5 H_2O :

$IrPyr_4Cl_2Cl.2H_2O$: calculé %, C 29,36; H 3,08; Cl 16,40; N 17,12; trouvé %, C 29,24, 29,41; H 3,09, 2,96; Cl 16,63; N 17,25.

$IrPyr_4Cl_2Cl.5H_2O$: calculé %, Ir 27,12; Cl 15,01; trouvé %, Ir 27,10; Cl 14,89.

Losanges, obtenus très rarement, en petites proportions; redonnent des aiguilles par recristallisation.

$IrPyr_4Cl_2Cl.4H_2O$: calculé %, C 27,82; H 3,50; N 16,22; trouvé %, C 27,73, 27,45; H 2,88, 2,68; N 16,31, 16,09, 16,73.

D'après le spectre infrarouge, le corps possèderait la configuration *trans* ([8]).

En solution aqueuse, ce complexe est relativement stable à la chaleur : une certaine proportion peut être mise en évidence (par précipitation du perchlorate acide) après chauffage pendant 3 h à 180°; son altération presque totale est produite par un chauffage de 4 h à 200°. Cependant, en présence de pyrazine et d'eau, avec ou sans éthanol (14 h à 180°,) il ne se transforme pratiquement pas.

b. A partir de $NaIrPyr_2Cl_4$: Avec les deux isomères dipyrazinés ([2]), dans les conditions ci-dessus (pour le *trans*, 50 parties de solvant), la proportion de tripyraziné est plus faible (environ 16-18 %).

c. A partir de $IrPyr_2H_2OCl_3$: Ce corps, par chauffage (100 mn) avec 3 parties de pyrazine et 25 parties de mélange éthanol 5 %, eau 95 %, est transformé à peu près complètement en dérivé tétrapyraziné (traces de tripyraziné).

d. A partir de $IrPyr_3Cl_3$: On chauffe à 180° pendant 2 h, avec agitation fréquente, 1 partie de tripyraziné finement pulvérisé (car peu soluble), 3 parties de pyrazine et 65 parties de mélange éthanol 5 %, eau 95 %. Les échantillons de tripyraziné préparé avec éthanol sont plus rapidement dissous que les autres; dans chaque cas la transformation est presque intégrale (3-4 % de tripyraziné inchangé).

En présence d'acide acétique (0,6 partie; conditions précédentes), le reste tripyraziné est un peu plus important (7 %), ce qui semble en accord avec l'explication donnée pour la formation de ce corps à partir du chlorosel, l'acide acétique pouvant se produire par altération de l'éthanol; on n'a pas cherché à le caractériser.

Il est possible que la transformation des composés dipyrazinés en tétrapyraziné se produise soit directement, soit par l'intermédiaire du tripyraziné.

2. *Dérivés neutres.* — Les corps ci-dessous sont peu solubles.

a. Iodure : Petits bâtonnets jaunes.

$IrPyr_4Cl_2I$: calculé %, C 27,05; H 2,27; Cl 9,98; I 17,86; N 15,77; trouvé %, C 26,42, 26,23; H 2,47, 2,52; Cl 8,32; I 18,09; N 15,91, 15,63.

b. Thiocyanate : Recristallisé dans l'eau bouillante en longues aiguilles brillantes, jaune très clair, disposées en faisceaux.

$IrPyr_4Cl_2SCN.H_2O$: calculé %, C 30,93; H 2,75; Cl 10,75; N 19,11; S 4,86; trouvé %, C 30,31, 30,61; H 2,71, 2,82; Cl 11,39; N 18,93, 18,70; S 4,47.

c. Picrate : Précipitation par un léger excès d'acide picrique. Très petites aiguilles jaune vif.

$IrPyr_4Cl_2\,[C_6H_2\,(NO_2)_3O]$: calculé %, C 32,58; H 2,24; Cl 8,74; N 19,00; trouvé %, C 32,32; H, 2,34; Cl 8,59; N 18,78.

d. Nitrate : Addition de KNO_3 à une solution concentrée de $IrPyr_4Cl_2Cl$; l'élimination de KCl par lavages est difficile à suivre avec $AgNO_3$ (*voir* ci-après).

Neutralisation par Na_2CO_3 du nitrate acide (dissous dans 30 parties d'eau chaude), et lavages jusqu'à neutralité; Rdt 86 %.

Très longs rectangles jaune clair rosé.

$IrPyr_4Cl_2NO_3$: calculé %, C 29,77; H 2,51; Cl 10,98; Ir 29,78; N 19,53; trouvé %, C 29,28, 29,43; H 2,81, 2,64; Cl 10,99; Ir 29,60; N 19,15, 19,37.

3. *Dérivés acides.* — Les atomes d'azote non complexés des quatre coordinats pyrazine confèrent au cation $IrPyr_4Cl_2^+$ une basicité suffisante pour additionner, sur l'un de ces atomes, un proton ou un ion Ag^+. La présence d'une liaison $H—N^+$ est indiquée dans les spectres infrarouges par plusieurs bandes dans le domaine 1800-2 200 cm^{-1}. Une structure analogue avait été rencontrée chez le composé IrPyd (PydH) Cl_4 (2).

a. Nitrate de dichlorotripyrazinepyraziniumiridium (III) (*nitrate acide*) : Dissolution du chlorure dans 20 parties d'eau chaude et addition lente d'un volume égal de HNO_3 à 61 %; lavages avec HNO_3 à 30 %; Rdt 90 %.

Parallélipipèdes souvent croisés, d'un jaune plus profond que le chlorure; très peu soluble dans l'eau ou dans HNO_3 à 30 %.

$IrPyr_3$ (PyrH) Cl_2 $(NO_3)_2$.0,5 H_2O : calculé %, C 26,78; H 2,53; Cl 9,88; Ir 26,79; N 19,52; H_2O 1,25; trouvé %, C 25,88, 26,07; H 2,54, 2,63; Cl 9,92; Ir 26,70; N 19,16, 19,30; H_2O 1,14.

b. Perchlorate acide : Obtenu comme le précédent avec $HClO_4$ à 70 %; lavages à l'éthanol.

Poudre microcristalline jaune clair; insoluble dans l'eau.

$IrPyr_3$ (PyrH) Cl_2 $(ClO_4)_2$: calculé %, C 24,44; H 2,19; Cl 18,11; N 14,31; trouvé %, C 24,50; H 2,38; Cl 18,08; N 14,02.

c. Complexe argentique : Chauffage au bain-marie (plusieurs heures) du nitrate acide avec $AgNO_3$ en excès, centrifugation et lavages à l'eau.

Amorphe, jaune très clair; insoluble dans l'eau (ce qui explique que le lavage du nitrate neutre ne puisse pas être suivi par la précipitation de AgCl).

$IrPyr_3$ (Pyr Ag) Cl_2 $(NO_3)_2$: calculé %, C 23,57; H 1,98; Cl 8,70; N 17,18; Ag 13,23; trouvé %, C 23,43; H 1,93; Cl 8,87; N 17,18; Ag 12,94.

Des complexes acides analogues, dérivés d'autres composés pyrazinés et pyridazinés de l'iridium, seront étudiés ultérieurement.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3420.
(2) Mlles F. Larèze et L. Sebagh, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 545.
(3) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 822.
(4) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3772.
(5) R. D. Gillard et B. T. Heaton, *Chem. Comm.*, 1968, p. 75; R. A. Bauer et F. Basolo, *Chem. Comm.*, 1968, p. 458.
(6) M. Delépine, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 559; Mme C. Ouannès-Tard, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1202.
(7) R. D. Gillard, J. A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1951.
(8) Mlle L. Sebagh, Communication personnelle.

Université de Paris VI
et Laboratoire de Chimie organique des hormones,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Stabilité des complexes du nickel et du cadmium avec la pyridine et la γ-picoline.* Note (*) de MM. **Kouassi Houngrossa** et **Guy Berthon**, présentée par M. Paul Laffitte.

En application d'une précédente étude (1) sur la complexation de l'argent par la pyridine et par les picolines, deux électrodes métal-complexes à argent (2) ont été utilisées pour étudier en concurrence les complexations du nickel et du cadmium par la pyridine et par la γ-picoline. Des traitements numériques appropriés conduisent à des résultats plus précis que ceux de précédents auteurs [(3) à (7)].

Faisant suite à notre précédente étude potentiométrique de la complexation de l'argent par la pyridine et par les α, β ou γ-picoline (1), la méthode de concurrence est ici utilisée à la recherche des stabilités à 25°C, en milieu aqueux et en présence d'un électrolyte support en excès, des complexes du nickel et du cadium avec la pyridine et la γ-picoline, grâce à l'emploi d'électrodes métal-complexes à argent (2) selon les couples de cellules de types

(1) $$Ag/Ag^+, KNO_3\ (0{,}5\ M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2Cl_2\text{—}Hg;$$

(2) $$Ag/Ag\,A^+, Ag\,A_2^+, A, M^{+2}, KNO_3\ (0{,}5\ M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2\,Cl_2\text{—}Hg$$

(A, coordinat; M^{+2}, cation concurrent). La molarité d'équilibre du coordinat est alors

(3) $$[A] = \frac{-\beta_1 + \sqrt{\beta_1^2 - 4\,\beta_2\,(1 - \exp\,(e_1 - e_2)\,F/RT)}}{2\,\beta_2},$$

β_1 et β_2 étant les constantes respectives de stabilité des deux complexes de l'argent avec chacun des coordinats envisagés (1) ; pour la pyridine, $\log \beta_1 = 2{,}06$ et $\log \beta_2 = 4{,}18$; pour la γ-picoline, $\log \beta_1 = 2{,}18$ et $\log \beta_2 = 4{,}64$.

Dans les expériences avec la pyridine, la molarité globale de l'ion *argent* a été environ 10^{-4} M, c'est-à-dire négligeable en regard de celle du coordinat, qui a varié entre 0,01 et 0,5 M environ. Dans les expériences avec la γ-picoline, la molarité globale de l'ion *argent* a été comprise entre 2.10^{-5} et 10^{-4} M, c'est-à-dire encore négligeable en regard de celle du coordinat, qui a varié entre 0,2 et 0,3 M environ. Le degré de formation du système peut dès lors se calculer au moyen de la relation

(4) $$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M},$$

TABLEAU

Degrés de formation de complexes du cadmium et du nickel (θ = 25°C)

Cd+2-pyridine			Ni+2-pyridine			Ni+2 γ-picoline		
Δe (mV)	10^2 [A] (mol par dm^{-3})	$\bar{n}$	Δe (mV)	10^2 [A] (mol par dm^{-3})	$\bar{n}$	Δe (mV)	10^2 [A] (mol par dm^{-3})	$\bar{n}$
5,85	0,180	0,041	1,95	0,063	0,046	1,25	0,021	0,032
12,20	0,359	0,080	4,15	0,130	0,091	2,60	0,035	0,064
19,00	0,552	0,120	6,65	0,203	0,136	4,10	0,048	0,096
25,72	0,753	0,159	9,20	0,275	0,181	5,80	0,061	0,129
32,10	0,958	0,197	11,95	0,352	0,226	7,65	0,074	0,161
38,00	1,164	0,235	14,70	0,429	0,270	9,55	0,086	0,194
43,70	1,382	0,273	17,55	0,510	0,315	11,45	0,097	0,225
49,00	1,604	0,309	20,40	0,593	0,359	13,55	0,110	0,257
54,00	1,831	0,346	23,55	0,686	0,402	15,65	0,122	0,290
58,65	2,062	0,382	26,55	0,778	0,446	17,85	0,135	0,322
67,20	2,539	0,542	29,70	0,878	0,489	20,05	0,148	0,354
74,95	3,041	0,520	32,70	0,978	0,532	23,30	0,162	0,386
81,90	3,557	0,586	35,65	1,080	0,574	24,55	0,175	0,418
88,45	4,109	0,649	38,75	1,192	0,616	26,85	0,189	0,450
91,30	4,659	0,711	41,80	1,307	0,658	29,15	0,203	0,482
99,60	5,221	0,771	44,80	1,426	0,699	31,40	0,218	0,514
104,70	5,815	0,827	50,65	1,677	0,781	33,75	0,233	0,546
114,15	7,081	0,932	56,50	1,953	0,860	36,10	0,249	0,578
122,15	8,348	1,031	62,10	2,246	0,938	38,40	0,264	0,610
129,20	9,640	1,110	72,95	2,904	1,088	40,70	0,281	0,642
135,85	11,030	1,205	83,35	3,673	1,227	45,30	0,316	0,706
141,55	12,374	1,282	93,10	4,544	1,357	49,90	0,353	0,769
146,65	13,709	1,355	106,55	6,045	1,532	54,45	0,393	0,821
151,70	15,168	1,414	121,95	8,314	1,731	59,05	0,436	0,896
156,00	16,527	1,474	135,00	10,843	1,891	63,45	0,481	0,959
160,00	17,898	1,528	145,90	13,504	2,021	67,90	0,530	1,022
164,75	19,671	1,540	155,05	16,217	2,124	72,40	0,583	1,085
167,25	20,680	1,615	163,00	18,999	2,200	76,80	0,640	1,147
170,54	22,035	1,654	169,40	21,573	2,273	85,35	0,765	1,271
173,55	23,412	1,684	175,30	24,246	2,316	93,45	0,903	1,394
176,20	24,682	1,719	180,30	26,765	2,353	101,55	1,064	1,516
–	–	–	185,00	29,366	2,361	116,70	1,441	1,754
–	–	–	–	–	–	130,80	1,906	1,986
–	–	–	–	–	–	143,60	2,453	2,211

où C_A et C_M sont respectivement les molarités globales du coordinat et du métal *concurrent.*

Chaque système a fait l'objet d'au moins trois séries de mesures différant entre elles par la molarité globale C_M, ce qui, tenant compte du fait que $\Delta\bar{n}/\bar{n}$ diminue par rapport à $\Delta[A]/[A]$ quand C_M augmente ([8]), permet d'éliminer les couples de données $\{\bar{n}, [A]\}$ éventuellement affectés d'erreurs

systématiques significatives. En fait, nous avons fait varier C_M depuis la molarité 0,1 M jusqu'à la molarité 0,3 M.

RÉSULTATS. — Le tableau exprime les écarts $\Delta e = e_1 - e_2$ entre tensions réversibles des cellules (1), (2), ainsi que les valeurs correspondantes de [A] et de $\bar{n}_M$ pour les trois systèmes envisagés.

Déduites au moyen de méthodes diverses de calcul numérique [(9), (10), (11)], les constantes de stabilité recherchées sont alors les suivantes :

1. *Système* Cd^{+2}*-pyridine.*
Méthode de Fronaeus (9) :

(5) $\log \beta_1 = 1{,}37; \quad \log \beta_2 = 2{,}07; \quad \log \beta_3 = 2{,}40.$

Méthode des moindres carrés (10) :

(6) $\log \beta_1 = 1{,}365 \pm 0{,}003; \quad \log \beta_2 = 2{,}117 \pm 0{,}009; \quad \log \beta_3 = 2{,}32 \pm 0{,}03$

(avec $S_{min}/I - N = 1{,}00$ pour $P = 0{,}0089$).

2. *Système* Ni^{+2}*-pyridine.*
Méthode de Fronaeus (9) :

(7) $\log \beta_1 = 1{,}851; \quad \log \beta_2 = 3{,}125; \quad \log \beta_3 = 3{,}715.$

Méthode des moindres carrés (10) :

(8) $\log \beta_1 = 1{,}862 \pm 0{,}002; \quad \log \beta_2 = 3{,}124 \pm 0{,}005; \quad \log \beta_3 = 3{,}710 \pm 0{,}001$

(avec $S_{min}/I - N = 1{,}00$ pour $P = 0{,}0061$).
Méthode de Scatchard (11) :

(9) $\log \beta_1 = 1{,}877; \quad \log \beta_2 = 3{,}117; \quad \log \beta_3 = 3{,}718.$

3. *Système* Ni^{+2}*-γ-picoline.*
Méthode des moindres carrés (10) :

(10) $\log \beta_1 = 2{,}25 \pm 0{,}02; \quad \log \beta_2 = 4{,}60 \pm 0{,}04; \quad \log \beta_3 = 5{,}44 \pm 0{,}28$

(avec $S_{min}/I - N = 1{,}00$ pour $P = 0{,}0629$).

CONCLUSION. — L'incertitude de telles déterminations pourrait essentiellement provenir du fait que les valeurs de [A] et de $\bar{n}_M$ les plus élevées ont tendance à être entachées de certaines erreurs systématiques (le système Ni^{+2}-γ-picoline y étant ici le plus sensible) : l'augmentation de C_M conduit en effet à une meilleure précision sur $\bar{n}$ par rapport à [A], mais la quantité de complexes formés, qui varie dans le même sens, devient

alors de moins en moins négligeable en regard de celle de l'électrolyte support; les coefficients d'activité des espèces réagissantes pourraient donc ne plus demeurer pratiquement inchangés.

Toutefois, la précision des précédentes résultats semble suffisante, compte tenu du nombre des expériences conjointement prises en considération. Par ailleurs, les trois méthodes de calcul numérique que nous avons mises en œuvre ont produit des résultats tout à fait concordants, notamment sur le système Ni^{+2}-pyridine.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) K. Houngbossa, G. Berthon et O. Enea (à paraître).

(2) G. Berthon et C. Luca, *Anal. Chim. Acta*, 51, 1970, p. 239.

(3) B. E. Douglas, H. A. Laitinen et J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2484.

(4) K. Morinaga, *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1956, p. 3484.

(5) A. G. Desai et M. B. Kabadi, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1066.

(6) Y. L. Turyon et G. F. Seroya, *Zhur. Fiz. Chem.*, 31, 1951, p. 2200.

(7) A. V. Ablov et L. V. Nazaroda, *Zhur. Neorg. Khim.*, 2, 1957, p. 53.

(8) G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal.*, 53, 1971, p. 501.

(9) S. Fronaeus, *Komplexsystem hos Koppar*, Gleerupska Universitets Bokhandeln, Lund, 1948.

(10) G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal.*, 52, 1970, p. 391.

(11) G. Scatchard, cité par J. T. Edsall, G. Felsenfeld, D. S. Goodman et F. R. N. Gurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3054.

Laboratoire de Thermodynamique chimique
et Électrochimie de l'Université,
40, *avenue du Recteur-Pineau,* 86-*Poitiers,*
Vienne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système thallium-argent-soufre*. Note (*) de MM. **Michel Soulard** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par analyse thermique du système Tl^{I}-Ag-S a permis de caractériser AgTlS et Ag_3TlS_2 qui existe sous deux formes allotropiques. La symétrie de AgTlS est orthorhombique : $a = 8{,}323 \pm 0{,}005$ Å, $b = 7{,}238 \pm 0{,}005$ Å, $c = 4{,}461 \pm 0{,}005$ Å, Z = 4, les groupes spatiaux possibles sont : P *na* 2_1 et P *nam*. Ag_3TlS_2 α cristallise dans le système orthorhombique : $a = 8{,}726 \pm 0{,}008$ Å, $b = 8{,}170 \pm 0{,}008$ Å, $c = 6{,}999 \pm 0{,}008$ Å, Z = 4, le groupe spatial est P *can*. L'étude du pseudo-binaire Ag_2S-(Tl_2S_3) actuellement en cours a permis de caractériser $AgTlS_2$.

En 1921, Huber a étudié par analyse thermique le système Ag_2S-Tl_2S [1]. Il pensait avoir mis en évidence $Ag_8Tl_2S_5$. Plus récemment, Kamsu Kom a préparé AgTlS, AgTlSe ainsi que les composés homologues du cuivre [2]. Les spectres Debye-Scherrer de ces phases n'ont pas été publiés, mais une maille cubique a été proposée pour AgTlS sans qu'il y ait eu étude sur monocristal.

Les produits, appartenant au système Tl^{I}-Ag-S, sont préparés à partir des éléments en tubes de silice scellés sous vide. Ils sont portés pendant 30 mn à 1000°C, température supérieure au point de fusion de Ag_2S qui est le composé le moins fusible du système. Ils sont ensuite trempés et, après broyage, soumis à un recuit de plusieurs jours à 180°C. Les produits sont caractérisés par analyse thermique et étude radiocristallographique.

Nous exposerons ici les résultats obtenus pour des rapports molaires $Ag_2S/Tl_2S \leqq 3$ qui nous ont permis de caractériser les phases AgTlS, Ag_3TlS_2 α et Ag_3TlS_2 β. AgTlS est un solide noir dont la fusion congruente s'effectue aux environs de 300°C. Il n'y a pas de composés intermédiaires entre AgTlS et Tl_2S. Les caractéristiques de l'eutectique sont :

Concentration molaire en Ag_2S, 35 %; température, 260°C.

Les phénomènes de surfusion sont très importants dans ce domaine de composition et rendent difficile le tracé précis d'un diagramme d'équilibre.

Ag_3TlS_2 est un solide noir, il subit une transformation allotropique réversible à 300°C. Ag_3TlS_2 β fond congrûment à 345°C. Il n'y a pas de composés intermédiaires entre Ag_3TlS_2 et AgTlS. Les caractéristiques de l'eutectique entre ces deux phases sont :

Concentration molaire en Ag_2S, 55 %; température, 280°C.

Une étude sur monocristal a été effectuée pour les phases AgTlS et Ag_3TlS_2 α.

TABLEAU

$AgTlS_2$

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
8,65	tf	2,648	tf	2,004	tf
6,02	tf	2,593	F	1,966	m
5,00	f	2,545	tf	1,920	m
4,66	f	2,505	tf	1,902	mf
3,926	f	2,480	f	1,893	m
3,847	f	2,405	f	1,803	F
3,584	mF	2,362	f	1,793	m
3,467	f	2,295	f	1,781	m
3,309	tf	2,249	mf	1,710	mF
3,282	f	2,183	tf	1,688	f
3,233	F	2,157	tf	1,627	mf
3,173	F	2,119	F	1,607	mf
3,029	TF	2,107	tf	1,590	m
2,984	mF	2,093	tf	1,569	f
2,913	m	2,056	mf	1,559	tf
2,892	TF	2,008	mf	1,549	tf
2,685	F				

AgTlS appartient au système orthorhombique, ses paramètres sont :

$$a = 8{,}323 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}238 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$c = 4{,}461 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $d = 8{,}45$ implique quatre motifs AgTlS par maille élémentaire ($d_{th} = 8{,}51$). Les conditions d'existence observées :

— les taches $0kl$ n'existent que pour $k + l = 2n$;

— les taches $h0l$ n'existent que pour $h = 2n$

sont compatibles avec les groupes spatiaux P $na2_1$ et P nam.

Ag_3TlS_2 α est de symétrie orthorhombique :

$$a = 8{,}726 \pm 0{,}008 \text{ Å},$$
$$b = 8{,}170 \pm 0{,}008 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}999 \pm 0{,}008 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $d = 7{,}84$ correspond à quatre motifs Ag_3TlS_2 dans la maille élémentaire ($d_{th} = 7{,}88$). Les conditions d'existence observées :

— les taches $0kl$ n'existent que pour $l = 2n$;

— les taches $h0l$ n'existent que pour $h = 2n$;

— les taches $hk0$ n'existent que pour $h + k = 2n$

impliquent l'appartenance au groupe spatial P can.

L'étude du pseudo-binaire Ag_2S-(Tl_2S_3) est en cours. La phase $AgTlS_2$ a été caractérisée par son spectre Debye-Scherrer (tableau). Elle subit une fusion congruente à 265°C. Nous n'avons pas pu obtenir un monocristal de $AgTlS_2$. Ce composé ne semble pas isotype de $CuTlS_2$ et de $HgTlS_2$ [(3), (4)].

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) H. Huber, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 116, 1921, p. 139.
(2) J. Kamsu Kom, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 944.
(3) L. Cambi et M. Elli, *Chem. Ind.*, 48, 1966, p. 153.
(4) G. D. B. Guseinov, M. Z. Ismailov et A. G. Talybov, *Izvest. Akad. Nauk, Neorg. Mat.*, 1968, p. 514.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,* 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'oxydes mixtes par réaction d'échange à l'état solide. Application à la synthèse de chromites* $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$. Note (*) de MM. **Henri Charcosset, Vasile Levinta** et **Yves Trambouze**, présentée par M. Paul Laffitte.

La réaction entre le chromite cuivrique obtenu par la méthode d'Adkins et la magnésie conduit aux chromites mixtes $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ dans le domaine de température 300-600°C. Dans ces conditions l'aire spécifique du chromite de départ est en grande partie conservée. La méthode doit pouvoir s'appliquer à la préparation d'autres catégories de solutions solides à température relativement modérée.

Les réactions de double décomposition à l'état solide

$$AX + BY \rightarrow AY + BX$$

ont déjà fait l'objet de nombreuses études [(1), (2)]. Mais l'application de ces réactions pour préparer des solutions solides paraît avoir été rarement envisagée. De plus, les essais effectués concernant notamment la synthèse de ferrites mixtes de zinc et de nickel ou de magnésium (3) ont été conduits à 1000°C et au-delà. Le but fixé à cette étude était de vérifier si, à partir d'un solide finement divisé, il est possible d'obtenir des taux d'échange cationique importants à température suffisamment basse pour éviter l'effondrement de la texture. La synthèse de chromites mixtes $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ à partir de chromite cuivrique et de magnésie nous a servi de modèle réactionnel.

Le chromite cuivrique a été préparé par décomposition thermique en couche mince à 400°C dans l'air du chromate double de cuivre et d'ammonium obtenu par la méthode d'Adkins et Connor (4). L'oxyde cuivrique libre a été éliminé du mélange $CuCr_2O_4$-CuO ainsi engendré par lavages répétés à HCl N bouillant. La solubilité du chromite bien que très faible, n'est pas rigoureusement nulle. Après un nombre suffisant de lavages le rapport atomique Cu/Cr déterminé par absorption atomique devient constant et très proche de 1/2. Après chauffage dans l'air à 400°C il peut être attribué au chromite la composition Cr_2O_3, 1,04 CuO, en supposant la petite quantité d'ions Cr^{+6} sous forme de chromate $CuCrO_4$. Il y a donc par rapport à la composition stœchiométrique un excès de CuO qui ne peut être éliminé uniquement par lavages acides. Il est toutefois possible de se rapprocher de la composition $CuCr_2O_4$ en procédant à des chauffages successifs sous azote à 400°C entrecoupés de l'élimination du CuO ainsi libéré.

Les mélanges de $CuCr_2O_4$ et MgO, à 50 % en poids, ont été broyés dans un appareil « Pulverisette » à mortier d'agate pendant 20 h. Le taux de réaction à la fin de cette opération est nul ou trop faible pour être détecté. L'acide chlorhydrique N bouillant a été utilisé pour l'extraction des oxydes basiques libres après traitement thermique. Un chauffage final de 5 h à 400°C dans l'azote a eu pour but d'homogénéiser le chromite mixte. Quelle que soit sa teneur en magnésium, celui-ci se dissout facilement dans l'acide sulfurique à 50 % à l'ébullition. Le sel de Mohr a servi à doser Cr^{6+} par titration directe et $Cr^{6+} + Cr^{3+}$ après réoxydation par le persulfate d'ammonium en présence d'Ag_2SO_4. Le cuivre a été dosé par électrogravimétrie, et le magnésium par volumétrie à l'EDTA après avoir complexé les ions Cu^{++} par les ions CN^- en milieu ammoniacal. L'utilisation de l'EDTA en l'absence d'ions CN^- a permis de confirmer les résultats obtenus car ce réactif dose alors la quantité globale des ions Cu^{++} et Mg^{++}.

Les résultats obtenus avec la magnésie calcinée « R. P. » présentés à titre d'exemple dans le tableau, montrent que la réaction entre $CuCr_2O_4$ et MgO se produit à vitesse appréciable à partir de 300 à 350°C, que le bilan de matière est complet à 2 % près, que l'aire spécifique du chromite de départ (40 m²/g) est en grande partie conservée. La différence entre le nombre de moles d'oxydes basiques (CuO et MgO) et le nombre de moles d'oxyde de chrome (Cr_2O_3 et CrO_3), rapportée à une mole de chromite, représente la « basicité » de ce dernier. La « basicité » augmente avec le taux d'échange x des ions Cu^{++} par les ions Mg^{++}. La valeur de x a été calculée par la relation approchée :

$$x = \frac{n_{MgO}}{n_{CrO_3} + n_{Cr_2O_3}},$$

où les différentes valeurs de n représentent les résultats des dosages chimiques exprimés en moles.

TABLEAU

Traitement thermique: Temps (h)	Température (°C)	Atmosphère	Analyse du produit obtenu (%): MgO	CuO	Cr_2O_3	CrO_3	Basicité (*)	(**)	Aire spécifique (m²/g)
0,5	350	N_2	1,41	32,85	61,77	1,87	0,05	0,08	36
0,5	450	N_2	4,56	28,49	63,39	1,86	0,08	0,26	38
1,5	500	N_2	8,17	22,14	65,36	2,08	0,07	0,45	36
3	620	N_2	18,85	6,21	71,60	0,96	0,13	0,97	34

(*) Mole par mole de $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$.

(**) Taux d'échange x

Des valeurs voisines de x ont été obtenues en suivant la réduction des chromites mixtes par l'hydrogène en montée linéaire de température (5,6°/mn; masse d'échantillon : 20 mg) à l'aide d'un catharomètre. Le pic principal observé au-dessous de 550°C correspond à la réaction

$$Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4 + (1-x)\,H_2 \rightarrow (1-x)\,Cu + (1-x)\,Cr_2O_3 + x\,MgCr_2O_4 + (1-x)\,H_2O.$$

Son aire est proportionnelle à la quantité de vapeur d'eau dégagée, c'est-à-dire à $(1 - x)$. La température à laquelle il débute et la température correspondant à son maximum augmentent respectivement de 250 à 350°C et de 390 à 450°C environ quand x passe de 0 à 0,7. Les rayons X confirment que les produits obtenus ne sont pas des mélanges mécaniques de $CuCr_2O_4$ et $MgCr_2O_4$. Les diagrammes de poudre, caractéristiques de produits mal cristallisés, sont très comparables à celui de $CuCr_2O_4$ pour x inférieur à 0,15 environ, et à celui de $MgCr_2O_4$ aux taux d'échange plus élevés. Ces résultats sont conformes aux indications de Yur'eva, Boreskov et Gruver [5] relatives aux mêmes composés préparés par une autre méthode.

L'influence de divers paramètres sur la valeur du taux d'échange a été étudiée sommairement. Tout d'abord, à une température donnée, la variation de x avec le temps de chauffage est d'allure parabolique et un état de quasi-équilibre est atteint après quelques heures. Lorsque l'aire spécifique de la magnésie augmente de 23 m^2/g (MgO « R. P. ») à 367 m^2/g (MgO ex-oxalate), le taux d'échange au voisinage de l'état de quasi-équilibre croît de 10 à 15 % seulement. L'aire spécifique du chromite mixte est indépendante de celle de la magnésie. Le taux d'échange atteint après 5 h de chauffage varie assez peu selon que la réaction est conduite sous courant d'air enrichi de vapeur d'eau ($p_{H_2O} \sim 10$ Torr), d'azote enrichi de vapeur d'eau ($p_{H_2O} \sim 10$ Torr), d'air sec, d'azote sec ou sous vide ($p = 10^{-5}$ Torr). Ces différentes atmosphères sont classées par ordre croissant des valeurs de x, l'écart entre les valeurs extrêmes n'excédant pas 20 %. La vapeur d'eau paraît donc avoir un effet inhibiteur et sur tout l'influence de l'oxygène est bien moindre que lors de la synthèse des chromites de cuivre ou de magnésium par réaction à l'état solide entre Cr_2O_3 et CuO ou MgO [6]. Il existe, par contre, un effet inhibiteur assez marqué de l'oxygène sur la cinétique de frittage de $CuCr_2O_4$ et de $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ ($x \leq 0,5$ environ). L'aire spécifique de ces solides n'est pas modifiée après chauffage de 4 h à 500°C dans l'air tandis qu'elle est réduite de moitié si on opère sous azote. L'oxydation superficielle d'ions Cr^{3+} en Cr^{6+} en présence d'oxygène est sans doute à l'origine de cette différence de comportement. Toutefois, la baisse d'aire spécifique du chromite lors de l'opération d'échange est très limitée jusqu'à 620°C en atmosphère d'azote (tableau). Ceci peut être attribué à l'effet stabilisateur de la magnésie qui se trouve en forte proportion dans le solide à ce stade de la préparation. Notons encore qu'il est aisé de dépasser le

taux d'échange de quasi-équilibre du mélange $CuCr_2O_4$-MgO à une température donnée. Il suffit de mélanger le chromite mixte ainsi obtenu à la magnésie et de procéder à un nouveau traitement thermique. En opérant avec $Cu_{0,62}Mg_{0,38}Cr_2O_4$ le taux d'échange passe de 0,38 à 0,76 après chauffage de 2 h à 500°C dans l'azote.

Les composés $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ peuvent également être préparés en imprégnant $CuCr_2O_4$ par un sel de magnésium. Le sulfate présente l'inconvénient d'être très peu réactif et le nitrate celui d'être oxydant et de conduire à une proportion importante de chromates. Par contre, le chlorure donne des résultats satisfaisants, les taux d'échange étant toutefois sensiblement inférieurs à ceux détectés dans le cas des mélanges mécaniques de $CuCr_2O_4$ et MgO.

En conclusion, il est possible de préparer des chromites mixtes de cuivre et de magnésium par réaction d'échange cationique entre le chromite cuivrique et la magnésie. La réaction est relativement rapide à température suffisamment basse pour qu'il ne se produise pas de frittage du chromite de départ. Il y a tout lieu de penser que le même type de procédé peut être appliqué à un certain nombre d'autres composés (aluminates, molybdates, tungstates, ferrites, etc.).

Ce travail a bénéficié de l'aide de MM. R. Bacaud, R. Frety, Mlle L. Tournayan et M. H. Urbain.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) J. A. Hedvall, *Einführung in die Festkörperchemie*, Frieds. Vieweg. und Sohn, Braunschweig, 1952, p. 149.

(2) V. Leute, *Z. phys. Chem. Neue Folge*, 59, 1968, p. 77 et 91.

(3) L. A. Bashkirov, P. Kleinert et L. Heinke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 366, 1969, p. 51; L. A. Bashkirov et M. G. Bashkirova, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorg. Mater.*, 5, 1969, p. 1163.

(4) H. Adkins et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1092.

(5) T. M. Yur'eva, G. K. Boreskov et V. Sh. Gruver, *Kinetika i Kataliz*, 10, 1969, p. 294.

(6) H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1249.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de cyclisation par chloration radicalaire de diènes par le dichlorure d'iodobenzène.* Note (*) de Mlle **Marie-Claire Lasne** et M. **André Thuillier**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction du dichlorure d'iodobenzène sur des composés diéniques conduit à des réactions de cyclisation radicalaire. La formation de cycles à cinq atomes a été observée pour des diènes-1.6 : acide diallylmalonique et ses esters, éther diallylique, heptadiène-1.6. La cyclisation n'a pas lieu dans le cas du cyclooctadiène-1.5. Le méthylène-5 norbornène conduit au produit d'addition sur la double liaison exocyclique et au composé résultant d'une addition homoconjuguée.

Des cyclisations radicalaires ont été observées à partir des radicaux libres insaturés [(1), (2), (3)] ou au cours d'additions radicalaires sur des diènes (4), et la taille du cycle formé dans ces réactions a été discutée. Lamb (5) et Walling (6) ont montré que le radical hexène-5 yle se cyclisait préférentiellement en méthylcyclopentane. Julia (7) et Cadogan (8) ont obtenu des cycles à cinq et à six atomes à partir du radical hexène-5 yle substitué, selon la nature des groupements stabilisant le radical et de celle des substituants de la double liaison. Brace [(9), (10), (11), (12)] obtient uniquement des dérivés du cyclopentane par addition d'iodoperfluoropropane à l'heptadiène-1.6 et au diallylmalonate d'éthyle.

Nous avons étudié la chloration radicalaire de quelques diènes par le dichlorure d'iodobenzène. Traités par ce réactif (13), à reflux dans le chloroforme, dans des proportions équimoléculaires, le diallylmalonate d'éthyle (I), l'éther diallylique (II), et l'heptadiène-1.6 (III) conduisent à des réactions de cyclisation dont le rendement maximal est respectivement de 100, 80 et 23 %. Pour (II) et (III), il se forme en outre des dérivés dichlorés et tétrachlorés résultant d'une addition du chlore sur l'une ou sur les deux doubles liaisons. Dans chaque cas, il y a formation de deux isomères cycliques et les spectres de RMN des composés obtenus indiquent la présence de deux groupements CH_2Cl montrant qu'il y a eu formation des isomères *cis* et *trans* d'un cycle à cinq atomes. Ce résultat a été confirmé pour les composés (II *b*) et (II *c*) obtenus à partir de l'éther diallylique, par traitement du mélange par le sodium dans l'éthanol. On obtient, outre les diméthyltétrahydrofurannes *cis* et *trans*, le diméthylène-3.4 tétrahydrofuranne [spectre de RMN identique à celui décrit par Bailey (14)]. Les pourcentages des divers composés formés, évalués par CPV, sont rassemblés dans le tableau ci-après. Ils montrent l'influence d'un substituant électroattractif en position 4 (A) qui accroît le rendement en produits cycliques en stabilisant le radical intermédiaire formé.

REMARQUES. — La chloration radicalaire de l'acide diallylmalonique a fourni le diacide (I″ *c*) ($C_9H_{12}Cl_2O_4$; F 153°) correspondant à (I *c*) et (I′ *c*). L'estérification, par le diazoéthane, du mélange brut de chloration montre que (I″ *b*) s'est formé dans des proportions comparables à celles de (I *b*) ou (I′ *b*).

La détermination des moments dipolaires de (II *b*) et (II *c*) a donné des valeurs voisines [2,17 D pour (II *b*) et 2,12 D pour (II *c*)].

A	(I) $C(CO_2Et)_2$	(I′) $C(CO_2Me)_2$	(II) O	(III) CH_2
a.............	0	0	4	14
b.............	15	17	32	9
c.............	85	83	49	15
d.............	0	0	12	62

Dans le cas du méthylène-5 norbornène (IV), nous avons obtenu principalement un dérivé du nortricyclène (IV *b*) (57 %) et le composé d'addition sur la double liaison exocyclique (IV *a*) (40 %); il se forme environ 3 % de produits dérivant d'une addition sur la double liaison endocyclique.

Seule une addition 1.2 a été observée pour le cyclooctadiène-1.5.

Discussion. — Bien que le cycle à six atomes soit plus stable que le cycle à cinq et que la formation de ce dernier implique l'isomérisation d'un radical secondaire en radical primaire moins stable ([6]), seule la formation du cycle à cinq a été observée. Ce résultat peut être attribué, comme l'a montré Julia, à une énergie d'activation inférieure, pour la formation des dérivés du cyclopentane, à celle qui conduirait à des dérivés du cyclohexane ([7]). Le radical linéaire initialement formé s'isomérise rapidement en radical primaire comportant un cycle à cinq atomes. En présence de bons donneurs de radicaux, ce radical ne peut s'isomériser en dérivé cyclohexanique. Le dichlorure d'iodobenzène se comporte donc comme un bon agent de transfert de chaînes. Ceci explique que l'action de ce réactif sur le cyclooctadiène-1.5 ne conduise pas à la cyclisation transannulaire généralement observée sur ce composé [([15]) à ([18])] mais à une addition-1.2 comme dans le cas des thiols ([19]) et de l'anhydride azoteux ([20]).

Plusieurs réactions d'addition radicalaire sur le méthylène-5 norbornène ont été décrites et la réactivité des doubles liaisons *endo* et *exo*-cycliques a été comparée [([21]), ([22])]. Une attaque du radical $C_6H_5ICl^{\cdot}$ en C_8 suivie de la formation d'un radical nortricyclénique devrait conduire à deux dérivés : (IV *b*) et son épimère en 5 [*cf.* chloration radicalaire du norbornadiène, ([13])]; l'obtention d'un seul dérivé du nortricyclène conduit à lui attribuer la structure (IV *b*) résultant d'une attaque *exo* en 2 et les réactivités des doubles liaisons *endo* et *exo* seraient dans le rapport 60/40.

RMN. — Pour les divers composés *b* et *c* dérivés de (I), (I'), (II), (III) les signaux des multiplets attribuables aux hydrogènes portés par les carbones en α des groupements chlorométhylènes, apparaissent à champ plus faible pour les composés *trans* (*c*) que pour les composés *cis* (*b*) [pour (II *b*) ce multiplet est centré à $2{,}36.10^{-6}$, pour (II *c*) il est centré à $2{,}75.10^{-6}$]. C'est sur ce résultat que nous nous sommes basés pour différencier ces deux diastéréoisomères pour lesquels on peut d'ailleurs prévoir que, pour des raisons stériques, la formation du composé *trans* sera privilégiée.

Les signaux des protons des groupements CH_2Cl apparaissent sous forme de multiplets (quatre protons par intégration) entre 3,4 et $3{,}7.10^{-6}$. Ces protons donnent un singulet à $3{,}66.10^{-6}$ (deux protons par intégration) dans le spectre de RMN de (IV *b*) (liquide incolore, n_D^{28} 1,5200); on observe en outre un multiplet entre 3,8 et $4{,}1.10^{-6}$ pour le proton du carbone 5 et un quasi-singulet à $1{,}5.10^{-6}$ pour les protons 1 et 6 du cycle cyclopropanique. Le spectre infrarouge de ce composé présente une bande intense à 800 cm^{-1} caractéristique des dérivés nortricycléniques. Le spectre de RMN de (IV *a*) (liquide incolore, n_D^{23} 1,5219) comporte un multiplet à $6{,}25.10^{-6}$ (protons éthyléniques) et un système AB ($\delta_A = 3{,}70.10^{-6}$, $\delta_B = 3{,}45.10^{-6}$, $J_{AB} = 12$ Hz) attribuable aux protons du groupement CH_2Cl.

Le dichloro-5.6 cyclooctène-1 ($C_8H_{12}Cl_2$, liquide incolore, n_D^{28} 1,5180) isolé par chloration du cyclooctadiène-1.5 comporte dans son spectre de

RMN un multiplet entre 4,3 et $4,6.10^{-6}$ attribuable aux deux protons des groupements CHCl et un multiplet entre 5,5 et $5,8.10^{-6}$ attribuable aux deux protons éthyléniques. D'après les résultats antérieurs concernant la stéréochimie de la chloration par le dichlorure d'iodobenzène ([13]) on peut vraisemblablement lui attribuer la structure *trans*.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — L'analyse et la séparation par CPV des produits de chloration ont été effectuées sur un appareil « Aérograph » A 90 P (colonnes de silicone SE 30, de carbowax 20 M ou d'apiezon L, gaz porteur H_2); les spectres de RMN (solvant CCl_4) ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 », le TMS étant utilisé comme référence interne.

Tous les dérivés obtenus ont donné des analyses en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) C. S. MARVEL et R. D. VEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5771.
(2) C. S. MARVEL et J. K. STILLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1740.
(3) G. B. BUTLER et R. J. ANGELO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3128.
(4) W. S. FRIEDLANDER et G. VAN DYKE TIERS, German Patent nº 1.098.942, février 1961.
(5) R. C. LAMB, P. W. AYERS et M. K. TONEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3483.
(6) C. WALLING et M. S. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2262.
(7) M. JULIA et M. MAUMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2415.
(8) J. I. G. CADOGAN et D. H. HEY, *Chem. Ind.*, 1964, p. 753.
(9) N. O. BRACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 523.
(10) N. O. BRACE, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2879.
(11) N. O. BRACE, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2711.
(12) N. O. BRACE, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2441.
(13) S. MASSON et A. THUILLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4368.
(14) W. J. BAILEY et S. S. MILLER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 80.
(15) R. DOWBENKO, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 1843.
(16) R. DOWBENKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 946.
(17) L. FRIEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1885.
(18) T. S. CANTRELL et B. C. STRASSER, *J. Org. chem.*, 36, 1971, p. 670.
(19) J. M. LOCKE et E. W. DUCK, *Chem. Comm.*, 1965, p. 151.
(20) M. L. SCHEINBAUM, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2785.
(21) E. S. HUYSER et G. ECHEGARAY, *J. Org. chem.*, 27, 1962, p. 429.
(22) S. J. CRISTOL, T. W. RUSSEL et D. I. DAVIES, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 207.

Département de Chimie,
Université de Caen,
E. R. A. 171,
esplanade de la Paix,
14-*Caen,*
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-galactosylation de l'acacétine et de l'apigénine.*

Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlles **Marie-Louise Bouillant** et **Marie-Claire Biol**, transmise par M. Georges Champetier.

Les propriétés chromatographiques dans les solvants usuels et les spectres ultraviolets et de masse des C-galactosides-6 obtenus par action de l'α-bromo tétra-acétyl-2.3.4.6 D-galactopyrannose sur l'acacétine et l'apigénine s'avèrent pratiquement identiques à ceux des C-glucosides correspondants.

L'étude chromatographique d'extraits végétaux a permis de mettre en évidence la présence fréquente de glycosides flavoniques non hydrolysables dans lesquels le sucre est fixé sur l'aglycone par une liaison carbone-carbone ([1]). Ces composés ont souvent été identifiés à des C-glucosides naturels témoins par leurs propriétés spectrales dans l'ultraviolet (qui sont caractéristiques de la partie flavonique) et par leurs propriétés chromatographiques, faute de quantités suffisantes pour permettre l'utilisation d'autres critères.

En réalisant la C-xylosylation de quelques dihydroxy-5.7 flavones par la méthode qui nous avait précédemment ([2]) permis de synthétiser les C-glucosides naturels, nous avons déjà montré ([3]) que les C-glucosides et les C-xylosides d'une même flavone pouvaient être facilement distingués par leurs propriétés chromatographiques.

Il était donc intéressant de voir si cette distinction restait possible entre les C-glucosides et d'autres C-hexosides, notamment les C-galactosides encore inconnus, dont l'existence à l'état naturel paraît probable, compte tenu de celle des O-galactosides correspondants.

C'est pourquoi nous avons étudié l'action de l'α-bromo tétraacétyl-2.3.4.6 D-galactopyrannose sur l'acacétine (I) et l'apigénine (II) en solution méthanolique en présence de méthylate de lithium dans les mêmes conditions opératoires ([3]) qui nous avaient permis de réaliser la C-xylosylation de ces flavones à partir de l'α-bromotriacétyl-2.3.4 D-xylopyrannose.

Dans le cas de l'acacétine (2 g), le mélange réactionnel est évaporé à sec après neutralisation, et repris par l'eau (100 cm^3). Le précipité est extrait par 75 cm^3 de méthanol 50 %; l'extrait méthanolique est additionné d'un égal volume d'HCl 4 N et porté au reflux 2 h pour hydrolyser les O-galactosides. Après évaporation du méthanol, la solution aqueuse est neutralisée par l'ammoniaque et filtrée sur une colonne de polyamide qui est ensuite lavée à l'eau (100 cm^3) et au méthanol 20 % (60 cm^3). L'élution par le méthanol 50 % (150 cm^3) fournit un mélange dont la chromatographie sur papier présente deux taches principales de mêmes caracté-

ristiques (R_f et réactions colorées) que les C-glucosides-6 [isocytisoside (III)] et -8 [cytisoside (IV)] de l'acacétine [4]. Ce mélange est soumis à la chromatographie préparative sur gel de silice H dans le solvant acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80 : 12 : 10 : 5) (APEM). A partir de l'éluat de la bande inférieure, on obtient dans le méthanol 50 % quelques milligrammes de cristaux jaune pâle, F 225-228°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 273 et 331 nm (EtOH), 271 et 327 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc (EtOH) : 279, 295 (inflexion), 368 nm, et par $AlCl_3$ (MeOH) : 280, 303, 345 et 379 nm. Les hydroxyles en 7 et 5 sont donc libres [5]. Le spectre de masse présente le même schéma de fragmentation [6] que celui de l'isocytisoside obtenu par C-glucosylation de l'acacétine. En chromatographie sur papier dans l'acide acétique 15 % et les mélanges butanol-acide acétique-eau, les R_f sont

OH O R₁ HO O R₂ —R₃

I : $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$;
II : $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = OH$;
III : R_1 = β-D-glucopyrannosyl, $R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$;
IV : $R_1 = H$, R_2 = β-D-glucopyrannosyl, $R_3 = OCH_3$;
V : R_1 = β-D-galactopyrannosyl, $R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$;
VI : $R_1 = H$, R_2 = β-D-galactopyrannosyl, $R_3 = OCH_3$;
VII : R_1 = β-D-glucopyrannosyl, $R_2 = H$, $R_3 = OH$;
VIII : $R_1 = H$, R_2 = β-D-glucopyrannosyl, $R_3 = OH$;
IX : R_1 = β-D-galactopyrannosyl, $R_2 = H$, $R_3 = OH$;
X : $R_1 = H$, R_2 = β-D-galactopyrannosyl, $R_3 = OH$.

identiques à ceux de l'isocytisoside, mais la séparation est possible sur couche mince de gel de silice G dans le solvant APEM (R_f 0,32 pour le galactoside et 0,44 pour le glucoside) et le spectre infrarouge (KBr) du C-galactoside est différent de celui de l'isocytisoside.

Par analogie avec les résultats de la C-glucosylation de l'acacétine, le produit obtenu peut être considéré comme la C-β-D-*galactopyrannosyl*-6 *acacétine* (V). La bande supérieure de la chromatographie préparative n'a donné qu'un produit amorphe dont les R_f sur papier dans l'acide acétique 15 % et les mélanges butanol-acide acétique-eau sont identiques à ceux du cytisoside. Cependant, sur gel de silice dans APEM, le R_f (0,46) est inférieur à celui (0,63) du cytisoside. Ce produit est donc probablement la C-galactosyl-8 acétine (VI) formée par isomérisation acide de (V) pendant l'hydrolyse.

Dans le cas de l'apigénine (2×1 g), la reprise par l'eau du produit brut de réaction donne un précipité et une phase aqueuse qui, contenant encore des composés flavoniques, est extraite au butanol. L'extrait butanolique

et le précipité sont soumis à l'hydrolyse (reflux 1 h 1/2) dans le mélange méthanol-HCl 4 N (1 : 1). Après séparation du précipité d'aglycone, le filtrat est étendu d'eau et extrait au butanol. La chromatographie sur papier de l'extrait butanolique montre la présence de deux taches de mêmes caractéristiques (R_f et réactions colorées) que les C-glucosides-6 [saponarétine (VII)] et -8 [vitexine (VIII)] de l'apigénine [4]. Les bandes correspondantes obtenues par chromatographie préparative sur papier « Whatman » 1 dans l'acide acétique 15 % sont soumises à une seconde chromatographie préparative sur papier Whatman 2 dans l'acide acétique 20 %. Les éluats sont purifiés par fixation sur une colonne de polyamide qui est lavée à l'eau, puis éluée par le méthanol 50 %.

A partir de la bande semblable à la saponarétine, on obtient, après recristallisation dans le méthanol 50 %, 6 mg de cristaux jaune pâle, F 225-227°. Le spectre ultraviolet : λ_{max}^{MeOH} 270 et 335 nm, déplacé par NaOAc : 278, 301 et 387 nm, par $AlCl_3$: 260, 279, 303, 346 et 384 nm et par NaOH : 278, 328 et 395 nm montre que les hydroxyles en 7,5 et 4′ sont libres [5] et ne présente pas de différence appréciable avec celui de la saponarétine. Le spectre de masse confirme la structure de C-glycosylapigénine et présente les mêmes pics que celui de la saponarétine [6].

En chromatographie sur papier, les R_f sont les mêmes que ceux de la saponarétine dans l'acide acétique 15 à 60 %, dans les mélanges butanol-acide acétique-eau, acétate d'éthyle-acide formique-eau, isopropanol- acide formique-eau et dans le butanol saturé d'eau, même sur un papier imprégné d'acide borique selon [7]. Il en est de même en chromatographie sur couche mince de gel de silice dans le mélange APEM contrairement à ce que nous avions observé avec les C-glycosides correspondants de l'acacétine.

Cependant, le remplacement, dans ce solvant, de l'eau par une solution saturée de borate de sodium permet d'obtenir une distinction nette entre le C-galactoside (R_f 0,34) et la saponarétine (R_f 0,43). D'autre part, le spectre infrarouge (KBr) du C-galactoside est nettement différent de celui de la saponarétine. Par analogie avec les résultats de la C-glycosylation de l'apigénine, nous pouvons donc considérer le produit obtenu comme la C-β-D-*galactopyrannosyl*-6 *apigénine* (IX).

A partir de la bande semblable à la vitexine, nous n'avons pu obtenir qu'un produit amorphe (2 mg) qui doit être la C-β-D-*galactopyrannosyl*-8 *apigénine* (X) résultant de l'isomérisation de (IX) au cours de l'hydrolyse acide. Son spectre ultraviolet : λ_{max}^{MeOH} 268 et 332 nm, déplacé par NaOAc : 276, 301 et 375 nm, par $AlCl_3$: 275, 302, 344 et 381 nm et par NaOH : 275, 328 et 394 nm, est pratiquement le même que celui de la vitexine. En chromatographie sur papier, la distinction n'est possible que dans l'acide acétique 15 %, où le R_f du C-galactoside-8 (0,21) est inférieur à celui du C-glucoside-8 (0,29).

En conclusion, la distinction chromatographique entre C-glucoside et C-galactoside d'une même flavone n'apparaît possible que dans des conditions très particulières. Contrairement aux spectres ultraviolet et de masse, le spectre infrarouge constitue un critère de différenciation valable.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) J. Chopin, *Les C-glycoflavonoïdes*, in C. Mentzer, *Actualités de Phytochimie fondamentale*, Masson, Paris, 2, 1966, p. 44.
(2) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron letters*, 1966, p. 3657.
(3) J. Chopin et M. L. Bouillant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 331.
(4) J. Chopin, M. L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4850.
(5) L. Jurd, in T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 148.
(6) A. Prox, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3697.
(7) M. K. Seikel, J. H. S. Chow et L. Feldman, *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.

Laboratoire de Chimie biologique,
Université de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la transformation de l'ω-hydroxyamylamine sur nickel de Raney.* Note (*) de MM. **André Venot** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie la transformation de l'amino-5 pentanol-1 et de la di-(ω-hydroxyamyl) amine par chauffage sous pression d'hydrogène et en présence de nickel de Raney. L'amino-5 pentanol-1 fournit surtout de la pipéridine et du dipipéridino-1.5 pentane. La di-(ω-hydroxyamyl) amine conduit principalement à la N-butylpipéridine et au dipipéridino-1.5 pentane.

Au cours de la réduction de N-(ω-hydroxyamyl) amides en présence de nickel de Raney à température élevée, il peut y avoir formation d'amino-5 pentanol-1 par hydrogénolyse ou par hydrolyse sous l'action de l'eau formée dans le milieu; nous n'avons jamais caractérisé cet aminoalcool dans les produits de réduction, ce qui nous a amenés à étudier son comportement dans les conditions de la réaction. Les résultats obtenus montrent que cet aminoalcool à fonction amine primaire ne réagit pas comme les N-alkylamino-5 pentanol-1 (1).

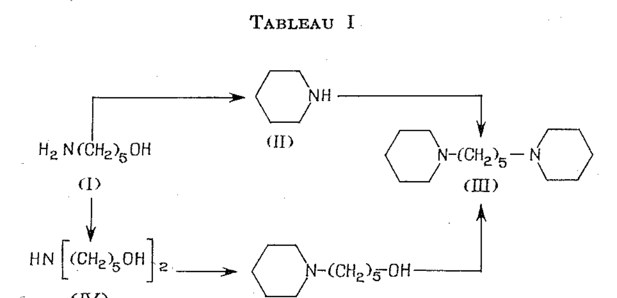
$$HO(CH_2)_5-NH-CO-R \begin{cases} \xrightarrow{H_2} HO(CH_2)_5-NH_2 \\ \xrightarrow{H_2O} HO(CH_2)_5-NH_2 + RCO_2H \end{cases}$$

Les réactions ont été effectuées sans solvant pendant 12 h, à différentes températures comprises entre 130 et 220° et sous une pression d'hydrogène voisine de 120 atm; on utilise le nickel de Raney type W 2 dans la proportion de 40 % du poids de l'aminoalcool; pour des quantités plus faibles de catalyseur la composition du mélange obtenu après 12 h de réaction est fonction de la proportion de nickel. Les produits obtenus ont été isolés par distillation. Il n'a pas été possible de séparer le pipéridino-5 pentanol-1 du dipipéridino-1.5 pentane, l'analyse du mélange des deux produits a été effectuée par chromatographie en phase vapeur; dans quelques cas, cette analyse a donné des résultats assez peu précis par suite de la présence d'une petite quantité d'impureté que décèlent le dosage d'azote basique et la chromatographie en couche mince de gel de silice.

A. *Transformation de l'amino-5 pentanol-1* (tableau I). — L'amino-5 pentanol-1 a été préparé selon la méthode de Scriabine (2).

En 12 h à 130° la transformation est très incomplète et ne fournit que la pipéridine (II), la di-(ω-hydroxyamyl) amine (IV) et des produits indistillables (tableau I). On observe donc, d'une part une cyclisation de

TABLEAU I



l'aminoalcool en pipéridine qui est la réaction principale des alkylamino-5 pentanol-1 [1] et, d'autre part, la transformation de l'amine primaire en amine secondaire suivant un mécanisme proposé par von Braun [3] et par Kindler [4].

$$H_2N—(CH_2)_5OH \xrightarrow{-H_2} HN=CH—(CH_2)_4OH + H_2N(CH_2)_5OH$$

$$\rightarrow H_2N—\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle NH—(CH_2)_5OH}{CH}—(CH_2)_4OH \xrightarrow{+H_2} NH_3 + HN[(CH_2)_5OH]_2$$

A des températures supérieures à 140-145° la quantité de résines devient très faible; la proportion de pipéridine et de di-(ω-hydroxyamyl) amine diminue (cette dernière disparaît dès 175°) et il se forme du pipéridino-5 pentanol-1 (V), du dipipéridino-1.5 pentane (III) et même des traces de N-butylpipéridine. On peut donc penser que le pipéridino-5 pentanol-1 se forme aux dépens de la di-(ω-hydroxyamyl) amine et que le dipipéridino-1.5 pentane est synthétisé à partir de l'ω-pipéridinopentanol-1 et de la pipéridine; l'étude de la transformation de la di-(ω-hydroxyamyl) amine confirme cette hypothèse.

A titre d'exemple, voici la composition du mélange obtenu après chauffage à 190° dans les conditions précitées de 40 g (0,388 mole) d'ω-aminopentanol : bases volatiles, 0,02 mole; pipéridine, 3,69 g; pipéridino-5 pentanol-1, 2,80 g; dipipéridino-1.5 pentane, 20,65 g; résines, 2,67 g.

B. *Transformation de la di-(ω-hydroxyamyl) amine* (tableau II). — La di-(ω-hydroxyamyl) amine a été isolée à partir des produits peu volatils de la préparation de l'ω-hydroxyamylamine [2]; elle est obtenue plus sélectivement par hydrogénation de la di-(α-tétrahydropyrannyl) amine [5].

A 135° la transformation incomplète en 12 h de la di-(ω-hydroxyamyl) amine (IV) ne fournit que du pipéridino-5 pentanol-1 (V). A 160° la proportion de cet aminoalcool passe par un maximum, alors qu'apparaît

le dipipéridino-1.5 pentane (III). Lorsque l'on élève encore la température de la réaction la quantité de dipipéridino-1.5 pentane passe par un maximum pour une température de 200°; il se forme de la butyl-1 pipéridine (VII) dont la proportion ne cesse d'augmenter jusqu'à 220°; au-dessus de 200°, il y a formation d'un peu de N-amylpipéridine.

Tableau II

$HN[(CH_2)_5OH]_2$ (IV)

$C_5H_{10}N-(CH_2)_5OH$ (V) $\xrightarrow{-H_2}$ $C_5H_{10}N-(CH_2)_4-CHO$ (VI) $\longrightarrow$ $C_5H_{10}N-C_4H_9$ (VII)

(V) + $C_5H_{10}N-R$ $\longrightarrow$ $C_5H_{10}N-(CH_2)_5-NC_5H_{10}$ (III)

On peut donc conclure qu'aux *températures* élevées, le pipéridino-5 pentanol-1 (V) est déshydrogéné en aminoaldéhyde (VI) qui est décarbonylé en (VII) (tableau II).

Dans la réaction effectuée à partir de l'ω-aminopentanol (tableau I), le pipéridino-5 valéraldéhyde se trouve en présence d'un excès de pipéridine; il est préférentiellement transformé en dipipéridino-1.5 pentane et il ne se produit que des traces de N-butyl pipéridine aux températures élevées.

$C_5H_{10}N(CH_2)_5OH \xrightarrow{-H_2} C_5H_{10}N-(CH_2)_4-CHO + C_5H_{10}NH \longrightarrow$

$C_5H_{10}N-(CH_2)_5-NC_5H_{10}$

Dans la réaction effectuée à partir de la di-(ω-hydroxyamyl) amine (tableau II) le dipipéridino-1.5 pentane est probablement le produit d'une réaction de transalkylation entre les N-alkyl pipéridines (en particulier la N-butyl pipéridine) et le pipéridino-5 pentanol-1.

Ces réactions de remplacement d'une chaîne carbonée d'amine tertiaire par le radical carboné d'un alcool primaire ont été signalées par ([6]); une étude plus détaillée a été effectuée par ([7]). Un résultat analogue à celui que nous signalons (l'obtention de N, N'-diéthyl pipérazine à partir de diéthylamino-2 éthanol) a été indiqué par ([8]).

L'apparition d'un peu de N-amyl pipéridine aux températures élevées peut s'expliquer par l'hydrogénolyse de (III).

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NC}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$$

Des résultats plus complets seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) A. Venot et C. Glacet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 718.
(2) I. Scriabine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 454.
(3) J. von Braün, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1988.
(4) K. Kindler, G. Melamed et D. Matthies, *Ann. Chem.*, 444, 1961, p. 23.
(5) C. Glacet et Th. M. Deram, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 889.
(6) H. J. Schneider, H. Adkins et S. M. Mc Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4287.
(7) T. Agawa, S. Saegusa, H. Matsui et S. Komori, *Yukagaku*, 14, 1965, p. 556.
(8) K. Takehara, S. Okajima, H. Hayama, T. Agawa et S. Komori, *Yukagaku*, 19, 1970, p. 403.

Laboratoire de Chimie organique I,
Faculté des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réactifs de Grignard sur les chlorures d'acide encombrés en présence de chlorure cuivreux. Vieillissement des solutions organomagnésiennes et influence des impuretés métalliques du magnésium.* Note (*) de MM. **Michel Boussu** et **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Henri Normant.

EtMgBr opposé à $(i\mathrm{Pr})_2\mathrm{CHCOCl}$ en présence de CuCl conduit à une répartition des produits formés, par cétonisation mixte et réaction radicalaire, qui dépend de l'âge de la solution magnésienne et des impuretés métalliques contenues dans le magnésium. La présence, dans la solution d'EtMgBr, d'organométalliques instables modifie la stabilité de l'organocuivre intermédiaire EtCu.MgXX'.

Au cours des condensations chlorure d'acide-organomagnésien en présence de chlorure cuivreux, nous avons montré qu'il se forme un intermédiaire organocuivre dont la décomposition initie des réactions radicalaires (II), concurrentes de la cétonisation mixte (I) [1].

$$\mathrm{RCOCl} + \mathrm{R'MgX} \xrightarrow{\mathrm{CuCl}} \begin{cases} \xrightarrow{(\mathrm{I})} \mathrm{RCOR'} \\ \xrightarrow{(\mathrm{II})} \mathrm{RCOCOR,\ RCOR,\ hydrocarbures} \end{cases}$$

Avec les chlorures d'acide très encombrés [$(i\,\mathrm{Pr})_2\mathrm{CHCOCl}$, $(t\,\mathrm{Bu})_2\mathrm{CHCOCl}$, $(i\,\mathrm{Pr})_3\mathrm{CCOCl}$], nous avons constaté que l'emploi de bromure d'éthylmagnésium en présence de chlorure cuivreux *conduit à une répartition des produits formés par* (I) *et* (II), *qui dépend du vieillissement de la solution magnésienne.* Un phénomène analogue a été observé en série aromatique [2], mais n'a pas fait, à notre connaissance, l'objet d'une étude particulière.

Dans le cadre de nos recherches sur le comportement des organométalliques vis-à-vis de chlorures d'acide encombrés et afin d'optimiser les conditions de formation des cétones et α-dicétones aliphatiques d'origine radicalaire, l'étude de l'évolution des solutions magnésiennes en fonction du temps est nécessaire.

Dans cette Note nous étudions, en parallèle, l'évolution dans le temps des solutions de EtMgBr et l'influence, sur cette évolution, des impuretés métalliques contenues dans le magnésium.

Évolution des solutions de EtMgBr. — L'évolution des solutions magnésiennes a été observée en étudiant, en fonction du temps, leur comportement vis-à-vis de chlorures d'acide encombrés. Nous avons choisi à cet effet la condensation « chlorure de diisopropylacétyle-bromure d'éthylmagnésium en présence de chlorure cuivreux » qui a été reproduite dans des conditions rigoureusement identiques [3] et avec les mêmes réactifs [4]. L'évolution se traduit par une modification des pourcentages en produits formés par cétonisation mixte (I) et par réaction radicalaire (II) (*fig.* 1).

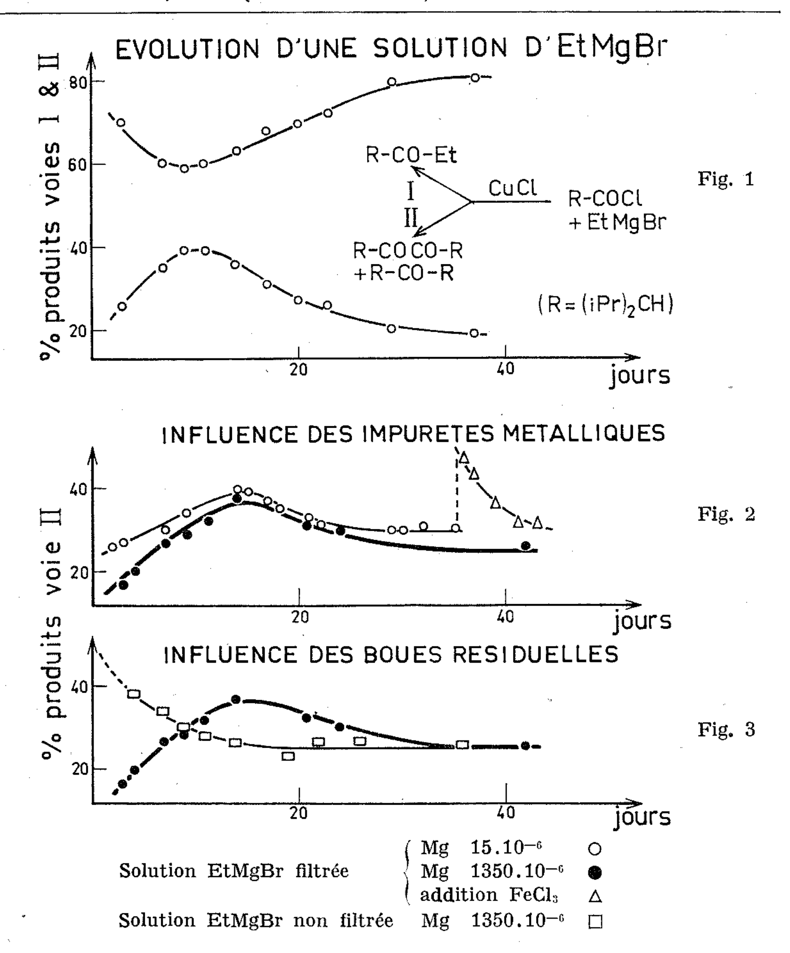


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Après *plusieurs mois*, les solutions, conservées à l'abri de l'air, se stabilisent et conduisent à des résultats reproductibles. La valeur de stabilisation n'est pas rigoureusement identique pour plusieurs solutions d'un même organomagnésien; ainsi sur les exemples présentés pour EtMgBr la stabilisation se fait à 20, 25 et 30 % de produits d'origine radicalaire (*fig.* 1, 2 et 3).

INFLUENCE DES IMPURETÉS MÉTALLIQUES. — Ashby et coll. [5] ayant montré que la présence d'impuretés métalliques contenues à l'état de traces dans le magnésium pouvait induire des réactions radicalaires, nous avons étudié des solutions de EtMgBr préparées à partir de magnésiums de qualités très différentes : 15 et 1350.10^{-6} d'impuretés. Au cours de toute préparation d'organomagnésien il se forme des boues résiduelles dont la quantité dépend de la qualité du magnésium utilisé; elles sont pratiquement inexistantes pour un magnésium contenant 15.10^{-6} d'impuretés, mais

appréciables pour un magnésium contenant 1350.10^{-6} d'impuretés. Si les solutions magnésiennes, obtenues à partir de magnésiums de 15 et de 1350.10^{-6} sont parfaitement décantées et filtrées, elles conduisent à des résultats peu différents (*fig.* 2). Par contre, la présence dans la solution des boues résiduelles modifie profondément l'évolution, par rapport à une solution magnésienne parfaitement filtrée (1350.10^{-6}) ou exempte de boues (15.10^{-6}) (*fig.* 3). Par ailleurs, nous avons constaté que l'addition d'une faible quantité de $FeCl_3$ (100.10^{-6}) (le fer est l'impureté principale contenue dans le magnésium) à une solution stabilisée de EtMgBr provoque une brusque augmentation du taux de produits d'origine radicalaire, puis une décroissance (*fig.* 2).

INFLUENCE DE LA STABILITÉ DE L'INTERMÉDIAIRE ORGANOCUIVRE. — Au cours des condensations chlorure d'acide-organomagnésien en présence de chlorure cuivreux l'intermédiaire réactionnel est un organocuivre ([1b]). MeMgBr et EtMgI, qui conduisent à des intermédiaires organocuivres stables [([1b]), ([6])], comparativement à celui obtenu avec EtMgBr, ne donnent pas de produits d'origine radicalaire et, de ce fait, aucune évolution de la solution magnésienne n'a pu être observée. Ce phénomène de vieillissement a été observé pour d'autres solutions éthérées de bromure et de chlorure d'alcoylmagnésium.

Il semble bien que le phénomène d'évolution décrit dans cette Note soit lié à la présence dans la solution magnésienne d'organométalliques instables, formés à partir des impuretés métalliques contenues, à l'état de traces, dans le magnésium et qui modifieraient la stabilité de l'intermédiaire organocuivre EtCu.MgXX'. Cette hypothèse semble justifiée par les résultats obtenus par addition d'une faible quantité de $FeCl_3$.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

([1a]) J. E. DUBOIS et M. BOUSSU, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2523.

([1b]) J. E. DUBOIS et M. BOUSSU, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1101.

([2]) M. S. KHARASCH, R. MORRISON et W. H. URRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 368.

([3]) *Mode opératoire :* A l'aide d'une burette automatique électrique, 10 cm^3 d'une solution éthérée normale de RMgX sont prélevés à la solution mère (d'où RX restant est chassé par évaporation sous vide), et additionnés, en 1 h, à une solution de 0,005 mole de $(i\,Pr)_2CHCOCl$ et 0,005 mole de CuCl dans 30 cm^3 d'éther anhydre, contenue dans une cellule maintenue à — 5°C. L'appareillage est entièrement sous atmosphère d'argon. L'addition terminée, on laisse l'agitation pendant 2 h à — 5°C, puis on fait remonter la température avant d'hydrolyser par 20 cm^3 d'eau. L'éther est chassé sous vide et le produit analysé par CPV.

([4]) Solutions magnésiennes et $(i\,Pr)_2CHCOCl$ conservés en flacons rodés sous atmosphère d'argon, CuCl conservé et manipulé en boîte à gants.

([5]) E. C. ASHBY, E. W. WALKER et H. M. NEWMANN, *Chem. Comm.*, 1970, p. 330.

([6]) H. GILMAN, R. G. JONES et L. A. WOODS, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1630.

Laboratoire de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *γ-olides α-γ-disubstitués : mode d'obtention et stéréoisomères de l'hydroxy-2 méthyl-4 γ-butanolide et de certains de ses esters.* Note (*) de MM. **Christian Daremon**, **René Rambaud** et Mlle **Madeleine Verniette**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action d'une solution alcaline sur le mélange des stéréoisomères du bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide conduit essentiellement aux stéréoisomères de l'hydroxy-2 méthyl-4 γ-butanolide. Divers esters ont été préparés à partir de cet alcool; la RMN montre qu'il s'agit, dans tous les cas, de mélanges, à parties égales, des isomères *cis* et *trans*.

Lors d'une étude antérieure, nous avons déjà mis en évidence l'existence des isomères *cis* et *trans* du bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide ([1]). L'action d'une solution basique diluée, sur le mélange de ces stéréoisomères (75 % de *trans* et 25 % de *cis*), conduit essentiellement au sel de l'acide dihydroxy-2.4 valérique. Libérable par acidification, le chauffage prolongé de cet acide provoque sa cyclisation en hydroxy-2 méthyl-4 γ-butanolide lequel se présente sous la forme d'un mélange, en quantités égales cette fois, des deux stéréoisomères *cis* et *trans*.

a. Action du carbonate de potassium : on traite 35,8 g (M/5) de bromo-2 méthyl-4 γ-butanolide par une solution de 40 g de carbonate de potassium dissous dans 200 ml d'eau. Après ébullition de 1 h à reflux et évaporation sous vide d'une partie du solvant, on acidifie le mélange restant par HBr dilué puis évapore jusqu'à siccité presque totale. On reprend par de l'éthanol absolu et filtre le précipité de KBr formé. Après élimination de l'alcool, deux tours de fractionnement conduisent à l'olide-alcool avec un rendement de l'ordre de 75 %.

b. Action de la soude : une même quantité du même olide bromé est portée à ébullition pendant 1 h avec une solution de 24 g de soude dans 200 ml d'eau. Les mêmes traitements que ci-dessus fournissent l'olide-alcool avec un rendement de 70 %.

L'hydroxy-2 méthyl-4 γ-butanolide se présente, une fois purifié, comme un liquide incolore et stable.

$\acute{E}_{10}$ 132°; d_4^{20} 1,205; n_D^{20} 1,4578; R. M. mes. 29,29 (calc. 26,27).

Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

3 425 cm^{-1}	....	ν (OH)	associé
1 776 »	....	ν (C=O)	lactone
1 205 »	....	ν (C—O)	lactone
1135 et 1 114 »	....	ν (C—O)	

La chromatographie en phase vapeur ne permet pas de mettre en évidence, dans l'échantillon obtenu, l'existence des deux stéréoisomères possibles. Ceux-ci sont, par contre, parfaitement reconnaissables par RMN, grâce aux signaux des groupements méthyle, qui, relativement à l'hydroxyle, sont placés, soit du même côté, soit de part et d'autre du plan formé par le cycle lactonique ([2]).

Spectres de RMN ($CDCl_3$) :

(I) *cis* : 50 %

(I) : CH_3 : doublet centré à 1,45.10⁻⁶ (3 H), $J_{CH_3-H_{4'}} = 6,0$ Hz;
$H_{2'}$-$H_{4'}$: multiplet à 4,2-5,0.10⁻⁶ (2 H).

(II) : CH_3 : doublet centré à 1,40.10⁻⁶ (3 H), $J_{CH_3-H_{4'}} = 6,5$ Hz;
H_2-$H_{4'}$: multiplet à 4,2-5,0.10⁻⁶ (2 H).

(II) *trans* : 50 %

(I) et (II) : H_3-$H_{3'}$: multiplet à 1,7-3,0.10⁻⁶ (2 H);
OH : singulet à 4,64.10⁻⁶ (1 H).

Obtenu à partir de l'aldol, l'hydroxy-2 méthyl-4 γ-butanolide avait été sinalé par T. Reichstein ([3]), lequel n'en avait donné que la température d'ébullition ($É_{0,2}$ 89°) en supposant qu'il devait s'agir d'un mélange d'isomères.

Estérification de la fonction alcool. — De même que celle de l'hydroxy-2 γ butanolide ([4]), l'estérification de l'hydroxy-2 méthyl-4 γ-butanolide peut être facilement réalisée à l'aide des anhydrides ou chlorures d'acides correspondant aux esters désirés. Elle conduit, dans chacun des cas, à des mélanges en proportions égales de stéréoisomères.

CH_2—CH—OH / CH_3—CH—O—C=O $\xrightarrow[\text{Ar COCl}]{(RCO)_2O}$ CH_2—CH—OCOR (Ar) / CH_3—CH—O—C=O

(*a*) R = CH_3 ; (*b*) R = C_2H_5 ; (*c*) Ar = C_6H_5

cis (50 %) + *trans* (50 %)

On verse goutte à goutte dans 10 g d'olide-alcool, une solution de 15 ml d'anhydride acétique (ou d'anhydride propionique ou de chlorure de benzoyle) additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. Après ébullition à reflux durant 30 mn, le mélange est versé sur de la glace pilée. L'olide-ester est extrait à l'éther puis purifié par distillation. Le rendement final varie entre 60 et 70 % suivant les cas.

a. Acétoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide : $É_{12}$ 137-138°; d_4^{22} 1,178; n_4^{22} 1,4445 ; R. M. mes. = 35,70 (calc. 35,63).

Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

1786 cm^{-1}	....	ν (C=O) lactone
1748 »	....	ν (C=O) ester
1230 et 1190 »	....	ν (C—O)

b. Propioxy-2 méthyl-4 γ-butanolide: $É_{10}$ 139-140°; d_4^{21} 1,142; n_D^{21} 1,4445; R. M. mes. = 40,09 (calc. 40,24).

Spectre infrarouge (liquide pur entre lames) :

1796 cm^{-1}	....	ν (C=O) lactone
1755 »	....	ν (C=O) ester
1203 et 1172 »	....	ν (C—O)

c. Benzoyloxy-2 méthyl-4 γ butanolide : F 67-68°.

Spectre infrarouge (solution dans $CHCl_3$ entre 2,5 et 7,5 μ dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ):

1795 cm^{-1}	....	ν (C=O) lactone
1730 »	....	ν (C=O) ester
1176 »	....	ν (C—O)

Spectres de RMN ($CDCl_3$) : les glissements sont indiqués en parties par million (δ); les constantes de couplage, en hertz (J); J_c représentant celles de protons vicinaux en *cis* ($H_{2'}$-$H_{3'}$ et H_2-H_3) et J_t en *trans* ($H_{2'}$-H_3 et H_2-$H_{3'}$) :

TABLEAU

H_2	$H_{2'}$	H_3-$H_{3'}$	CH_3	$H_{4'}$	Divers
(*a*) *cis*			(*a*) *cis*		
–	5,52 (2 d)		1,48 (d)		
–	$J_c = 8,4$		$J_{CH_3-H_{4'}} = 5,9$		
–	$J_t = 10,6$	1,8–3,0 (m)		4,45–5,0 (m)	CH_3COO : 2,14 (s)
(*a*) *trans*			(*a*) *trans*		
5,44 (2 d)	–		1,44 (d)		
$J_c = 7,4$	–		$J_{CH_3-H_{4'}} = 6,3$		
$J_t = 7,8$	–				
(*b*) *cis*			(*b*) *cis*		
–	5,54 (2 d)		1,49 (d)		
–	$J_c = 8,4$		$J_{CH_3-H_{4'}} = 6,0$		CH_3 : 1,17 (t)
–	$J_t = 10,6$	1,8–3,1 (m)		4,4 –5,0 (m)	CH_2COO : 2,45 (q)
(*b*) *trans*			(*b*) *trans*		J = 7,5
5,45 (2 d)	–		1,45 (d)		
$J_c = 7,4$	–		$J_{CH_3-H_{4'}} = 6,3$		
$J_t = 7,8$	–				
(*c*) *cis*			(*c*) *cis*		
–	5,77 (2 d)		1,49 (d)		Φ (0) = 8,09
–	$J_c = 8,5$		$J_{CH_3-H_{4'}} = 6,3$		$J_0 = 7,5$; $J_m = 2$
–	$J_t = 10,7$	1,7–3,2 (m)		4,4 –4,9 (m)	Φ°(m, p) = 7,3–7,6
(*c*) *trans*			(*c*) *trans*		
5,77 (2 d)	–		1,45 (d)		
$J_c = 8,5$	–		$J_{CH_3-H_{4'}} = 6,3$		
$J_t = 10,7$	–				

L'identification de chacun des isomères, soit de l'olide-alcool, soit des olides-esters, est basée sur le fait que le groupement méthyle résonne à champ plus faible pour l'isomère *cis*, que pour l'isomère *trans* (2). Jusqu'ici, seul l'acétoxy-2 méthyl-4 γ-butanolide avait été décrit. Estimé de structure « *trans* », il avait été obtenu par hydrogénation catalytique de l'acétoxy-2 méthyl-4 butène-2 olide (5).

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil « Varian A 60 » avec du tétraméthylsilane comme référence interne, les spectres infrarouges sur un spectrographe « Beckman IR 8 ».

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) C. Daremon, R. Rambaud et Mlle M. Verniette, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 503.

(2) D. Savostianoff et M. Pfau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4162.

(3) T. Reichstein et A. Grussner, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 650.

(4) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 294.

(5) F. Fleck, A. Rossi et M. Hinder, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 130.

Groupe de Recherches de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude infrarouge de la rupture thermique de la liaison Co-coordinat de méthylcobaloximes en phase solide.* Note (*) de M. **David Benlian** et Mlle **Gurenda Hernandorena**, présentée par M. Georges Chaudron.

La rupture de la liaison Co-coordinat des méthylcobaloximes a été suivie par analyse thermique et spectrographie infrarouge. Les résultats établissent la formation endothermique d'un composé pentacoordiné CH_3—Co $(DH)_2$ en phase solide.

Lors de différentes études de la réactivité des méthylcobaloximes : CH_3—Co $(DH)_2$—B (DH, anion diméthylglyoximate; B, base), les modèles proposent soit la rupture de la liaison Co—C soit celle de Co—B [(1), (2)]. Afin d'apporter des éléments expérimentaux, la série B = S $(CH_3)_2$, H_2O, pyridine, P $(OMe)_3$, P $(Me)_3$, préparée par substitutions du coordinat axial B, a été examinée par analyse thermique différentielle, thermogravimétrique et spectroscopique infrarouge systématique au cours du chauffage isotherme.

L'analyse thermogravimétrique permet d'observer des pertes de masse attribuables au départ du coordinat B. On observe ensuite une perte de masse très importante et très brusque.

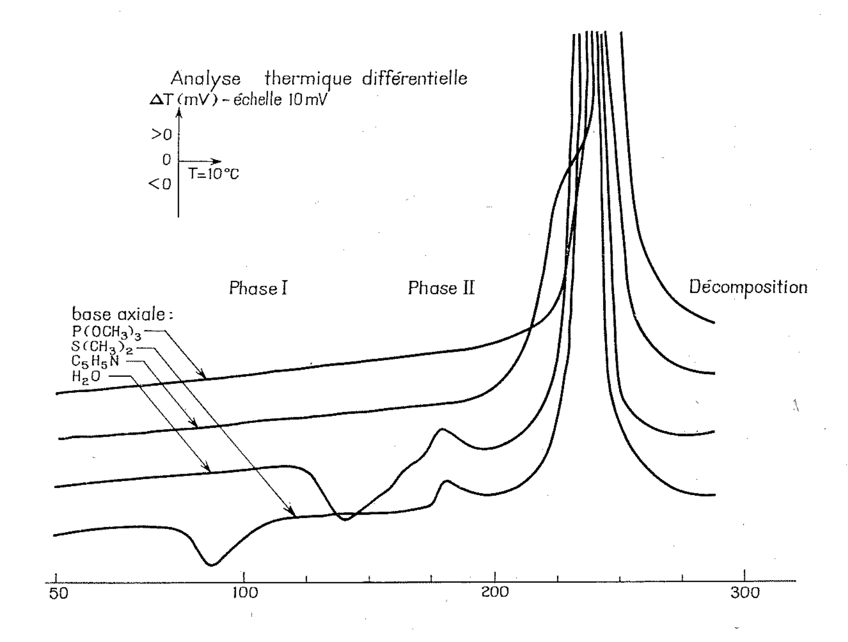
L'analyse thermique différentielle, donne pour ces mêmes composés, trois phénomènes successifs dont la température et l'intensité varient suivant B (*fig.*). Un premier phénomène endothermique est observé entre 80 et 100°C pour B = S $(CH_3)_2$, entre 140 et 180°C pour B = H_2O, il n'apparaît plus sur les analyses des composés à coordinat B plus basique : pyridine, P $(OMe)_3$, P $(CH_3)_3$. Les essais pour isoler la phase I ainsi obtenue sont restés sans succès, nous la caractérisons par son spectre infrarouge.

Dans un second temps, un phénomène exothermique faible précède un pic très intense à 230-240°C. Un remaniement de la structure intervient donc avant la décomposition totale du complexe qui se produit de façon identique quelle que soit la base B (*fig.*).

Le départ du coordinat par rupture de la liaison Co—B, la formation d'un composé défini, caractérisé par son spectre, et la rupture de l'édifice ont été confirmés par un examen détaillé systématique des spectres infrarouges d'échantillons dispersés dans des pastilles de CsBr, enregistrés sur un

spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 225, à ces températures remarquables, au cours du temps.

Sur les spectres enregistrés au cours de chauffages isothermes aux températures de la première étape endothermique, seules les fréquences caractéristiques du cycle [3] : C=N, N—O évoluent de façon continue avec des points isobestiques montrant le passage d'une espèce définie à une autre espèce définie. Les fréquences des liaisons Co—N_4 et Co—C restent



inchangées alors que les fréquences du coordinat B disparaissent pour B = S $(CH_3)_2$ et H_2O (tableau). Ceci s'interprète par la rupture de la liaison Co—B, le départ du coordinat B et un remaniement limité de la structure dans le plan Co $(DH)_2$ puisque les bandes Co—N_4 restent identiques. Le dédoublement de la fréquence de la liaison N—O, le déplacement de la bande C=N suggèrent une distorsion localisée des liaisons N—O par suite de la coupure des ponts hydrogène. Cette phase I, commune aux deux cas étudiés, se caractérise donc par une structure pyramidale peu déformée par rapport à l'octaèdre initial, où le cobalt pentacoordiné manifeste une grande réactivité (fixation rapide de bases, dimérisation).

Après une deuxième étape, à 180°C, correspondant à un phénomène exothermique faible et une nouvelle variation des fréquences : celle des liaisons Co—N_4, on observe la disparition des bandes d'absorption dans un fond continu correspondant à la décomposition de l'édifice entre 230

TABLEAU

Fréquences infra-rouge caractéristiques

Bandes attribuées en cm^{-1} ($\pm$ 2 cm^{-1})	CH_3—Co $(DH)_2$—S $(CH_3)_2$ Initial 25°C	Phase I 80°C	Phase II 130°C	CH_3—Co $(DH)_2$—OH_2 Initial 25°C	Phase I 130°C	Phase II 150°C
Cycle Plan :						
ν (C=N)	–	1635	**1635**	–	1640	**1640**
	1556	1556	....	1570	1570	....
	–	1545	**1545**	–	1545	**1545**
ν (N—O)	1225	1215	**1215**	1228	1215	**1215**
	–	900	**900**	–	894	**894**
ν (Co—Ni antisym.)	515	516	**516**	513	515	**515**
	–	–	**506**	–	–	**506**
ν (Co—N_4 sym.)	437	440	**436**	429	440	**438**
	–	–	**410**	–	–	**412**
ν (Co—C)	326	325	**325**	326	325	**325**
Base axiale B :						
δ (S—C—H)	1332	....	....	–	–	–
δ (S—C)	700	....	....	–	–	–
ν (Co—O)	–	–	–	444	....	....
δ (Co—OH_2)	–	–	–	370	....	....

et 240°C. Pour B = pyridine, P $(OMe)_3$, P $(CH_3)_3$, le spectre reste inchangé lors de chauffages isothermes à des températures croissantes ($\leq$ 230°C) puis la décomposition a lieu. B est moins labile lorsque le transfert électronique B → métal → cycle est important, la coupure de Co—B et la décomposition du complexe sont alors simultanées à 230°C.

L'activité catalytique de l'intermédiaire endothermique pentacoordiné est à l'étude, ce résultat essentiel, observé en phase solide se distingue de conclusions récentes ([4]) tirées de la cinétique d'une substitution en phase liquide dans la même série.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

([1]) T. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5188.
([2]) G. N. Schrauzer, L. P. Lee et J. W. Sibert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2997.
([3]) G. Hernandorena et D. Benlian, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2001.
([4]) T. Sakurai, J. P. Fox et L. L. Ingraham, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1105.

E. N. S. C. P.,
Laboratoire de Chimie appliquée,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation, détermination de la masse molaire et dégradation de l'acide antimonique cristallisable dans le système cubique type pyrochlore.* Note (*) de MM. **Jean Lemerle** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acide antimonique cristallisable se forme par un procédé autocatalytique à partir de solutions fraîchement préparées, concurrentiellement à l'acide antimonique fortement ionisé $(HSbO_3)_\gamma$. La dégradation conduit, par l'intermédiaire d'espèces fortement condensées à l'ion monomère $Sb(OH)_6^-$.

Une précédente étude [1] a mis en évidence de très hauts polymères cristallisables (acide polyantimonique β) dans les solutions aqueuses d'acide antimonique dont la proportion croît avec la durée de maturation de l'acide. Ceux-ci cristallisent dans le système cubique type pyrochlore. La catalyse de la formation de l'acide antimonique β, sa masse molaire et sa dégradation sont étudiées ici.

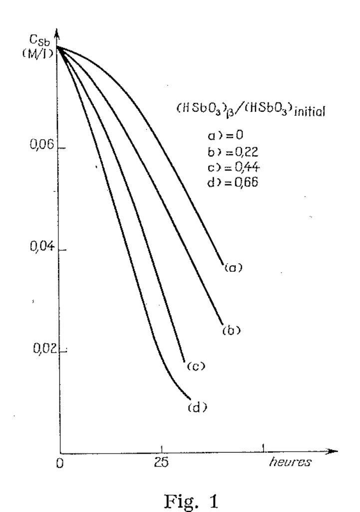


Fig. 1

Différentes quantités d'acide antimonique β hydraté ont été ajoutées à de l'acide antimonique fraîchement préparé. Tous les échantillons ainsi obtenus ont la même concentration en acide récent. Pour un temps d'évolution donné, la concentration en antimoine de la solution après centrifugation préparative [2] diminue quand la proportion d'acide antimonique β ajoutée initialement augmente (*fig.* 1). L'addition de hauts polymères catalyse donc de façon sensible la formation de ceux-ci à partir

d'un acide antimonique fraîchement préparé. La figure 2 représente, pour un acide antimonique témoin, la variation de la proportion d'antimoine en solution après centrifugation, en fonction du temps d'évolution à 25°C. Si l'addition d'acide β est telle que la proportion d'acide antimonique autre que β par rapport à l'ensemble de l'acide antimonique est égale à y, la courbe 2 indique que la composition de cet acide correspond à celle d'un acide âgé de x heures.

En ce qui concerne les mélanges $HSbO_3$ récent-$(HSbO_3)_\beta$, en prenant x comme origine des temps, les points représentatifs de la proportion d'anti-

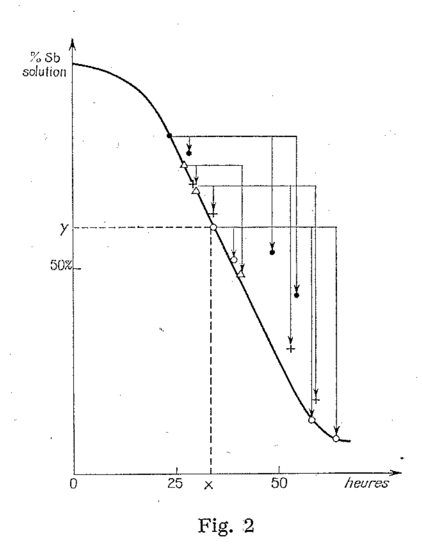


Fig. 2

moine en solution après centrifugation, pour différents temps d'évolution, se placent sur la courbe témoin. L'addition d'acide polyantimonique β produit donc le même effet qu'un vieillissement spontané de x heures, x étant déterminé d'après la courbe relative au témoin.

L'acide antimonique β séché à l'air et ajouté à une solution d'acide fraîchement préparé n'a aucune influence sur la vitesse de transformation de ce dernier. L'hydratation est donc nécessaire.

La formation d'espèce cristallisable peut être ralentie par centrifugations successives d'un même échantillon. Ce procédé élimine $(HSbO_3)_\beta$ dès qu'il se forme. Sa concentration reste donc très faible et la vitesse de formation diminue, ce qui est en accord avec ce qui a été vu précédemment. Il faut néanmoins signaler que l'acide antimonique maintenu de cette façon sous forme soluble se transforme progressivement en acide fortement ionisé ([3]). La formation de ce dernier est concurrentielle à celle de l'espèce β, mais à terme tout l'acide sera quand même sous forme β puisque l'acide poly-

antimonique γ se transforme lui aussi en hauts polymères cristallisables, mais très lentement.

La masse molaire des hauts polymères β est déterminée par ultracentrifugation analytique à partir d'expériences en vitesse de sédimentation. Les coefficients de sédimentation sont extrapolés à concentration nulle. Les degrés de condensation moyens sont déterminés à partir de la loi de Stokes, en supposant les molécules sphériques non solvatées. Les résultats consignés dans le tableau I montrent que la condensation de l'espèce β déjà très importante grandit avec le temps de maturation de cet acide.

TABLEAU I

Age $(HSbO_3)_\beta$ (h)	*s* (svedberg)	Degré de condensation moyen M/M_0
24	2 890	$3{,}95.10^5$
26	8 200	$1{,}96.10^6$
31	20 500	$7{,}84.10^6$

La dégradation de l'acide polyantimonique β est réalisée par l'hydroxyde de tétraméthylammonium. Alors que cette addition de base ne neutralise aucun proton de l'acide, l'étude par ultracentrifugation analytique montre que le pic de sédimentation relatif à l'acide antimonique s'est dédoublé. L'addition de base a donc pour effet immédiat de décondenser une proportion importante de l'acide antimonique, celle-ci constituant une famille de masses molaires plus légères et vraisemblablement de densité nettement différente.

TABLEAU II

Temps de contact	*s* (svedberg) Espèce condensée la plus	Espèce condensée intermédiaire	H_3O^+ neutralisés/Sb
0 h 30 mn	5 880	5 400	0,03
14 jours	4 980	3 028	0,44
20 jours	3 730	2 000	0,70
1 mois	2 676	–	0,85

Après un certain temps de contact, une espèce de masse molaire égale à celle de $Sb(OH)_6^-$ apparaît au détriment des deux familles condensées et en quantité croissante avec le temps de contact de l'acide antimonique β avec la base. A terme, la dégradation de l'acide polyantimonique β conduit à l'ion $Sb(OH)_6^-$, mais la transformation totale est très lente et passe par un intermédiaire encore très condensé.

Le tableau II représente la variation du nombre de protons neutralisés et des coefficients de sédimentation des deux espèces condensées avec le temps de contact. Initialement le rapport $(N(CH_3)_4OH)/(Sb)$ est égal à 1.

L'acide antimonique cristallisable dans le système pyrochlore est donc une espèce polymoléculaire hautement condensée qui se forme par un procédé autocatalytique dans les solutions d'acide antimonique fraîchement préparé. La dégradation en milieu basique conduit à l'espèce monomère Sb $(OH)_6^-$ mais en passant par une famille intermédiaire hautement condensée.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) J. Lefebvre et J. Lemerle, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 604.

(2) La centrifugation préparative élimine les hauts polymères antimoniques.

(3) J. Lefebvre et J. Lemerle, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1201.

Laboratoire de Chimie III,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne* (1). *Nouvelles corrélations entre structures et spectres infrarouges en série benzofurannique.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Desvoye**, Mme **Andrée Cheutin**, MM. **Pierre Demerseman** et **René Royer**, transmise par M. Georges Champetier.

On définit quelques nouvelles caractéristiques spectroscopiques des acétyl benzofurannes et de leurs oximes, des nitrobenzofurannes et des benzofurannes dihydroxylés ou méthoxylés en 4, 6 ou en 5, 7, en complément de celles qui ont été indiquées précédemment, notamment pour les alcoyl benzofurannes.

Le développement de nos *Recherches sur le benzofuranne* (2) nous a permis de réunir de nombreux composés originaux dont les spectres infrarouges ont été enregistrés de façon systématique, dans les conditions habituelles (3), au moyen, successivement, de deux spectrophotomètres « Perkin-Elmer » à double faisceau munis, l'un d'un prisme de chlorure de sodium (modèle 21) et l'autre de deux réseaux (modèle 225). Les informations ainsi recueillies nous ont permis de dégager certaines caractéristiques spectroscopiques plus ou moins spécifiques des divers groupes de dérivés fonctionnels du benzofuranne dont la liste est donnée ci-après. Elles nous conduisent à compléter les corrélations que nous avions précédemment déduites de l'étude d'une première série de benzofurannes (4).

Série des acétylbenzofurannes :

1° Les règles que nous avions établies pour déterminer les séquences de substitution sur l'homocycle (4) s'appliquent ici dans la grande majorité des cas. Cependant, on relève 10 % d'exceptions pour lesquelles la bande attendue existe bien mais où elle n'est plus, comme il convient, la plus forte de la région 900-700 cm^{-1}. Cela se produit presque toujours lorsqu'il y a un substituant en 7, tel qu'éthyle, hydroxyle ou acétyle.

2° Habituellement, la bande la plus forte de tout le spectre est la bande de valence C=O, vers 1650 cm^{-1}. Cependant, la bande la plus forte se situe ailleurs pour 20 % des composés, qui sont toujours substitués également par un hydroxyle ou un méthoxyle.

3° Les acétyl-benzofurannes substitués en 5, soit par le groupe carbonylé lui-même, soit par un alcoyle, un hydroxyle ou un méthoxyle ne donnent généralement pas de bande vers 1525-1500 cm^{-1} comme le font tous les autres benzofurannes examinés.

4° Entre 1625 et 1540 cm^{-1}, la bande la plus forte des acétyl-2 benzofurannes se situe au-dessous de 1580 cm^{-1}, tandis qu'elle se trouve au-dessus pour la plupart des benzofurannes acétylés en d'autres positions.

5° Dans la région 1250-1050 cm^{-1}, les alcoyl benzofurannes acétylés en 6 présentent leur bande la plus forte au-dessus de 1210 cm^{-1}, alors que les alcoyl benzofurannes acétylés en 4, en 5 ou en 7 ont cette bande au-dessous de 1195 cm^{-1}.

Série des cétoximes benzofuranniques :

1° Contrairement à ce qu'elle indique pour la plupart des autres benzofurannes, la région 900-700 cm^{-1} ne permet plus de repérer les sommets non substitués sur l'homocycle de ces oximes, car la bande la plus forte de cette région apparaît toujours entre 895 et 830 cm^{-1}, quel que soit le nombre de ces sommets.

2° La bande C=N vers 1685-1650 cm^{-1} est faible ou inexistante dans la moitié des cas.

3° La région 995-950 cm^{-1} permet de distinguer les oximes des acyl-4 ou -7 benzofurannes de celles des acyl-5 ou -6 benzofurannes. En effet, la bande la plus forte des premières, dans cette région, se situe au-dessus de 975 cm^{-1}, tandis que celle des secondes se trouve au-dessous de 970 cm^{-1}.

Série des nitrobenzofurannes :

1° Comme pour les cétoximes, la région 900-700 cm^{-1} ne révèle plus rien quant à la séquence des substitutions sur l'homocycle. En effet, quelle que soit cette séquence, la bande la plus forte se trouve toujours entre 830 et 775 cm^{-1}.

2° Tous les composés examinés présentent bien les deux bandes très intenses des vibrations de valence de $C-NO_2$ (5) : la première entre 1560 et 1460 cm^{-1} et la seconde entre 1360 et 1280 cm^{-1}. L'écart entre ces deux bandes varie lui-même de 210 à 140 cm^{-1}.

Série des benzofurannes dihydroxylés ou méthoxylés en 4,6 ou en 5,7 :

1° Entre 900 et 700 cm^{-1}, la bande la plus forte pour ces deux types de composés se trouve toujours en dessous de 840 cm^{-1}, alors qu'en série benzénique, elle se situe entre 830 et 800 cm^{-1}.

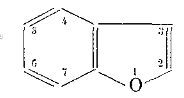
2° Lorsqu'il n'y a pas d'autres substituants sur l'homocycle que les deux hydroxyles ou méthoxyles, la bande la plus forte dans le domaine 1500-1300 cm^{-1} se place au-dessus de 1415 cm^{-1}. Lorsqu'il y a d'autres substituants, cette même bande apparaît en dessous de 1410 cm^{-1}.

3° Le plus souvent, les dérivés disubstitués en 4,6 peuvent être distingués des dérivés disubstitués en 5,7 dans deux régions :

a. Entre 1400 et 1300 cm^{-1}, le nombre d'onde de la bande la plus forte est inférieur à 1355 cm^{-1} pour les premiers et supérieur à 1360 cm^{-1} pour les seconds;

b. Entre 1190 et 1100 cm^{-1}, ce nombre d'onde est respectivement inférieur à 1130 cm^{-1} et supérieur à 1135 cm^{-1}.

COMPOSÉS ÉTUDIÉS



DÉRIVÉS ACÉTYLÉS. — L'*acétyl*-2 *benzofuranne* et ses dérivés substitués par : C_3H_7 *iso* (3) (6); CH_3 (5); C_2H_5 (5); C_2H_5 (7); OCH_3 (5); OCH_3 (7); CH_3 (3) OH (4); CH_3 (3) OCH_3 (4); CH_3 (3) OH (5); CH_3 (3) OCH_3 (5); di-CH_3 (3, 6); CH_3 (3) OH (6); CH_3 (3) OCH_3 (6); CH_3 (3) OH (7); CH_3 (3) OCH_3 (7); di-CH_3 (3, 4) OCH_3 (7); CH_3 (3) di-OCH_3 (4, 7); CH_3 (3) di-OCH_3 (6, 7).

Les *acétyl*-3 *benzofurannes* substitués par : C_2H_5 (2); CH_3 (2) OH (4); CH_3 (2) OCH_3 (4); di-C_2H_5 (2, 5); C_2H_5 (2) OH (5); C_2H_5 (2) OCH_3 (5); CH_3 (2) OCH_3 (5); CH_3 (2) OH (4) C_2H_5 (7); CH_3 (2) OCH_3 (4) C_2H_5 (7); di-C_2H_5 (2, 4) OH (7); di-C_2H_5 (2, 4) OCH_3 (7).

Les *acétyl*-4 *benzofurannes* substitués par : C_2H_5 (2) OH (5); C_2H_5 (2) OCH_3 (5); C_2H_5 (2) OCH_3 (7); CH_3 (3) OH (7); CH_3 (3) OCH_3 (7); di-CH_3 (2, 3) OH (5); di-CH_3 (2, 3) C_2H_5 (7); di-CH_3 (2, 3) C_3H_7 *iso* (7); di-CH_3 (2, 3) OH (7); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (7); tétra-CH_3 (2, 3, 5, 6); tri-CH_3 (2, 3, 5) C_2H_5 (6); tétra-CH_3 (2, 3, 6, 7); tri-CH_3 (2, 3, 6) C_3H_7 *iso* (7); di-CH_3 (2, 3) di-OH (6, 7); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (6) OH (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (6, 7); di-CH_3 (2, 3) OH (5) di-OCH_3 (6, 7); di-CH_3 (2, 3) tri-OCH_3 (5, 6, 7).

Les *acétyl*-5 *benzofurannes* substitués par : tri-CH_3 (2, 3, 6); di-CH_3 (2, 3) C_2H_5 (6); di-CH_3 (2, 3) OH (6); di-CH_3 (2, 3) C_3H_7 *iso* (7); tétra-CH_3 (2, 3, 6, 7); tri-CH_3 (2, 3, 6) C_3H_7 *iso* (7); tri-CH_3 (2, 3, 4) C_3H_7 *iso* (7).

Les *acétyl*-6 *benzofurannes* substitués par : di-CH_3 (2, 3); di-C_2H_5 (2, 3); di-CH_3 (2, 3) C_3H_7 *iso* (4); di-CH_3 (2, 3) C_2H_5 (5); di-CH_3 (2, 3) OH (5); tri-CH_3 (2, 3, 7); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (7); tri-CH_3 (2, 3, 7) C_3H_7 *iso* (4); di-CH_3 (2, 3) di-OH (4, 7); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (4) OH (7); di-CH_3 (2, 3); di-OCH_3 (4, 7); tétra-CH_3 (2, 3, 5, 7); di-CH_3 (2, 3) OH (5) OCH_3 (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (5, 7).

Les *acétyl*-7 *benzofurannes* substitués par : CH_3 (2) OCH_3 (4); di-CH_3 (2, 3); CH_3 (2) C_2H_5 (3) OCH_3 (4); tétra-CH_3 (2, 3, 4, 6); di-CH_3 (2, 3) di-C_2H_5 (4, 6); di-CH_3 (2, 3) di-OH (4, 6); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (4) OH (6); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6).

CÉTOXIMES issues des acylbenzofurannes suivants : COC_2H_5 (3); C_2H_5 (2) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (3, 6) $COCH_3$ (2); di-CH_3 (2, 3) $COCH_3$ (4); tri-CH_3 (3, 5, 6) $COCH_3$ (2); tri-CH_3 (2, 3, 6) $COCH_3$ (5); tri-CH_3 (2, 3, 5) $COCH_3$ (6); tri-CH_3 (2, 3, 7) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (2, 3) $COCH_3$ (4) OCH_3 (7); di-CH_3 (2, 3) $COCH_3$ (5) OH (6); di-CH_3 (2, 3) $COCH_3$ (5) OCH_3 (6); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (5) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (2, 3) C_3H_7 *iso* (5) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (2, 3)

OH (5) $COCH_3$ (6); di-C_2H_5 (2, 4) $COCH_3$ (3) OCH_3 (7); tétra-CH_3 (2, 3, 6, 7) $COCH_3$ (4); tétra-CH_3 (2, 3, 4, 7) $COCH_3$ (6); tri-CH_3 (2, 3, 6) $COCH_3$ (4) C_3H_7 *iso* (7); tri-CH_3 (2, 3, 4) $COCH_3$ (5) C_3H_7 *iso* (7); tri-CH_3 (2, 3, 7) C_3H_7 *iso* (4) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (2, 3) $COCH_3$ (4) di-OCH_3 (6, 7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 7) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (4) OH (6) $COCH_3$ (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6) $COCH_3$ (7).

DÉRIVÉS NITRÉS. — di-CH_3 (2, 3) NO_2 (6); di-CH_3 (2, 3) NO_2 (4) OCH_3 (7); di-CH_3 (2, 3) NO_2 (5) OCH_3 (4); di-CH_3 (2, 3) NO_2 (5) OCH_3 (6); tri-CH_3 (2, 3, 5) NO_2 (6); tri-CH_3 (2, 3, 7) NO_2 (6); di-CH_3 (2, 3) C_3H_7 *iso* (5) NO_2 (6); di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (5) NO_2 (6); di-CH_3 (2, 3) NO_2 (4) di-OCH_3 (6, 7); tri-CH_3 (2, 3, 7) C_3H_7 *iso* (4) NO_2 (6); tétra-CH_3 (2, 3, 4, 7) NO_2 (6); tétra-CH_3 (2, 3, 5, 7) NO_2 (6); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 7) NO_2 (6).

DÉRIVÉS DI-HYDROXYLÉS OU DI-MÉTHOXYLÉS EN 4,6 OU EN 5,7. — Outre les quelques composés de ce type déjà compris dans les catégories précédentes, ont été retenus les benzofurannes ci-après : di-CH_3 (2, 3) OCH_3 (4) OH (6) CHO (7); di-CH_3 (2, 3) di-OH (4, 6); di-CH_3 (2, 3) di-OH (4,6) NH_2 (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6) C_2H_5 (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6) CHO (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6) CN (7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (4, 6) NH-$COCH_3$ (7); CH_3 (3) di-OCH_3 (5, 7); di-CH_3 (2, 3) di-OH (5, 7); di-CH_3 (2, 3) CHO (4) di-OH (5, 7); di-CH_3 (2, 3) CHO (4) OH (5) OCH_3 (7); di-CH_3 (2, 3) tri-OH (5, 6, 7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (5, 7); di-CH_3 (2, 3) C_2H_5 (4) di-OCH_3 (5, 7); di-CH_3 (2, 3) CHO (4) di-OCH_3 (5, 7); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (5, 7) C_2H_5 (6); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (5, 7) CHO (6); di-CH_3 (2, 3) di-OCH_3 (5, 7) $COCH_3$ (6); di-CH_3 (2, 3) tri-OCH_3 (5, 6, 7); tri-CH_3 (2, 3, 4) di-OCH_3 (5, 7); tri-CH_3 (2, 3, 6) OCH_3 (5) OH (7); tri-CH_3 (2, 3, 6) di-OCH_3 (5, 7).

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) Article XLVIII de la série de nos *Recherches sur le benzofuranne*. Pour XLVII, *cf.* R. ROYER, J.-F. ROSSIGNOL, P. DEMERSEMAN et N. PLATZER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) R. ROYER et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959-1971.

(3) M.-L. DESVOYE, C. PENE, A. CHEUTIN, P. DEMERSEMAN et R. ROYER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1061.

(4) A. CHEUTIN, M.-L. DESVOYE et R. ROYER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2559.

(5) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen and Co., London, 1962, p. 298.

(6) Les chiffres entre parenthèses indiquent la position substituée.

Service de
Chimie de la Fondation Curie,
Institut du Radium,
26, *rue d'Ulm*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode simple et rapide de mise en évidence de l'agrégation micellaire par mesure de coefficients de diffusion.* Note (*) de M. **Jean Morel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les coefficients de diffusion moléculaires intégraux peuvent se mesurer très simplement par une méthode dérivée de celle du verre fritté. Les mesures ont permis de mettre en évidence l'agrégation du nitrate de trilaurylammonium dans le xylène et le dodécane.

Méthode expérimentale. — Le principe, dû à F. T. Wall et R. C. Wendt [1], est indiqué sur le schéma : un disque de verre fritté (V) est saturé par une solution d'un soluté (A) dans un solvant (B), dont la concentration initiale en (A) est C_A^0. Le verre ainsi saturé est plongé dans un récipient (R) à température contrôlée, rempli d'une solution de concen-

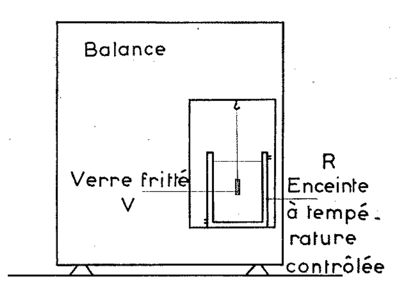


Schéma de l'appareillage utilisé.

tration C_A^∞ de (A) dans (B). Le volume de (R) est infiniment grand par rapport à celui du verre (V), afin de maintenir la concentration C_A^∞ pratiquement constante au cours du temps. La solution contenue dans (R) n'est pas agitée, la convection naturelle étant suffisante pour l'homogénéiser [1].

Sous l'effet des différences de concentrations entre le verre fritté (V) et le récipient (R), il se produit un phénomène de diffusion moléculaire à l'intérieur des pores de (V); lorsque la concentration C_A^0 est supérieure à C_A^∞, le soluté (A) quitte les pores et se trouve remplacé par du solvant (B), le mouvement inverse se produisant dans le cas contraire. L'originalité de la méthode consiste à suivre les variations du poids du verre fritté en fonction du temps; ce poids étant lié par une relation linéaire à la concentration moyenne C_A^∞ du soluté (A) dans les pores, du moins sur le domaine des concentrations utilisées dans la pratique, l'intégration de la deuxième équation de Fick conduit en effet à la loi théorique suivante [1] :

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{Log}(P_t - P_\infty) = -\alpha D t + \beta,$$

où P_t est le poids apparent du verre fritté à l'instant t; P_∞ est le poids apparent du verre fritté lorsque la diffusion est terminée ($t = \infty$); D est le coefficient de diffusion moléculaire intégral entre les concentrations C_A^0 et C_A^∞; α est une constante ne dépendant que de la géométrie du verre et se déterminant par un étalonnage préalable à l'aide d'un couple (A-B) dont le coefficient de diffusion est connu; β est une constante dépendant de C_A^0, C_A^∞ et du choix des unités.

Cette loi théorique est bien vérifiée expérimentalement (à 5 % près en moyenne) sauf durant les cinq ou dix premières minutes pendant lesquelles existe un régime transitoire d'établissement des gradients de concentration dans le verre fritté. L'intérêt de cette méthode, outre sa mise en œuvre simple et sa précision très satisfaisante, réside dans la rapidité d'obtention du résultat puisque une journée suffit à la préparation et à la réalisation de l'expérience.

COEFFICIENTS DE DIFFUSION MOLÉCULAIRES DE LA TRILAURYLAMINE ET DU NITRATE DE TRILAURYLAMMONIUM. — Opérant à (30 ± 0,2)°C dans le xylène, le dodécane et le chlorobenzène et nous limitant aux cas où $C_A^0 = 0{,}3$ mole.l^{-1} et $C_A^\infty = 0$, nous avons obtenu les résultats indiqués sur le tableau.

TABLEAU

Solvant	Trilaurylamine (D.10^5 cm^2.s^{-1})	Nitrate trilaurylammonium (D.10^5 cm^2.s^{-1})
Dodécane	0,65 ± 0,03	0,21 ± 0,01
Xylène	0,66 ± 0,03	0,41 ± 0,02
Chlorobenzène	0,64 ± 0,03	0,57 ± 0,03

Il apparaît que si la trilaurylamine possède les mêmes coefficients de diffusion dans les trois solvants, il n'en est pas de même pour le nitrate, puisque les coefficients varient sensiblement dans un rapport de 1 à 3. Ceci s'explique vraisemblablement par l'agrégation micellaire du nitrate dans le dodécane et le xylène, sur le domaine des concentrations utilisées. Cette agrégation est importante dans le dodécane, moins importante dans le xylène et pratiquement inexistante dans le chlorobenzène, le coefficient de diffusion y étant sensiblement égal à celui de la trilaurylamine. Il est à noter que les mêmes résultats ont été obtenus dans une autre étude, par des moyens différents (viscosimétrie et ultracentrifugation) (2).

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) F. T. WALL et R. C. WENDT, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1581.

(2) D. GOURISSE, Rapport C. E. A.-R 3005, 1966; *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3074.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par enthalpimétrie et chromatographie en phase gazeuse de l'élévation du point de fusion de films minces de substances organiques déposés sur des supports à base de silice.* Note (*) de MM. **Joseph Serpinet**, **Charles Daneyrolle**, **Michel Troccaz** et **Charles Eyraud**, présentée par M. Maurice Letort.

L'élévation du point de fusion de substances comportant de longues chaînes grasses réparties à l'état de films monomoléculaires sur des supports macroporeux à base de silice, mise en évidence par chromatographie en phase gazeuse, a été confirmée par microcalorimétre. L'association de ces deux techniques devrait permettre des progrès importants dans l'étude des phénomènes superficiels.

La température de changement d'état d'un adsorbat peut être affectée de deux manières distinctes : 1° la température de « fusion » de la couche immédiatement au voisinage du solide se trouve relevée par rapport à celle du solide normal du fait des interactions support-adsorbat [(1), (2), (3)]; 2° la température de congélation d'un condensat se trouve diminuée par rapport à celle du fluide normal du fait de la capillarité [(3), (4)]. Nous sommes donc amenés à mettre en œuvre des supports macroporeux de manière à éliminer toute contribution du deuxième phénomène. Il s'agit de « Chromosorb P », silice hydroxylée de kieselguhr, de surface spécifique 4,1 m^2/g et de diamètre moyen de pore 0,6 μ (5).

En dépit des très petites quantités d'adsorbat en jeu, de l'ordre de 10 mg, la grande sensibilité de l'enthalpimètre à conduction et du dispositif déjà décrit (6) ont permis de mettre en évidence plusieurs pics thermiques comme le montre la figure 1 *a*. Dans le cas du docosane, pour une vitesse d'échauffement suffisamment lente, on observe jusqu'à 4 pics.

On observe bien la fusion normale du docosane à 43,7°C (pic 2), et une transition thermique importante dont le maximum a lieu à 48°,4 (pic 4). Cette dernière correspond très exactement à la partie la plus rapide de la transition « anormale » observée à 48°,2 par chromatographie en phase gazeuse en suivant l'accroissement brusque du logarithme du volume de rétention spécifique en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 1 *b*). Les transitions observées en chromatographie, par le biais de la rétention des solutés et des résistances au transfert de masse qui la limitent, correspondent bien à une transformation physique importante de la phase liquide stationnaire elle-même. L'enthalpimétrie conduit à une conclusion analogue dans le cas du propionate d'octadécyle en ce qui concerne le décalage de l'ordre de 12° déjà observé par chromatographie.

Les mêmes pics se manifestent également au refroidissement en accusant un phénomène d'hystérésis ou de surfusion qui fait apparaître les maximums à des températures inférieures, surtout pour les pics « anormaux ».

Essai d'interprétation. — Avant la confirmation calorimétrique de l'existence des transitions « anormales » mises en évidence par chromato-

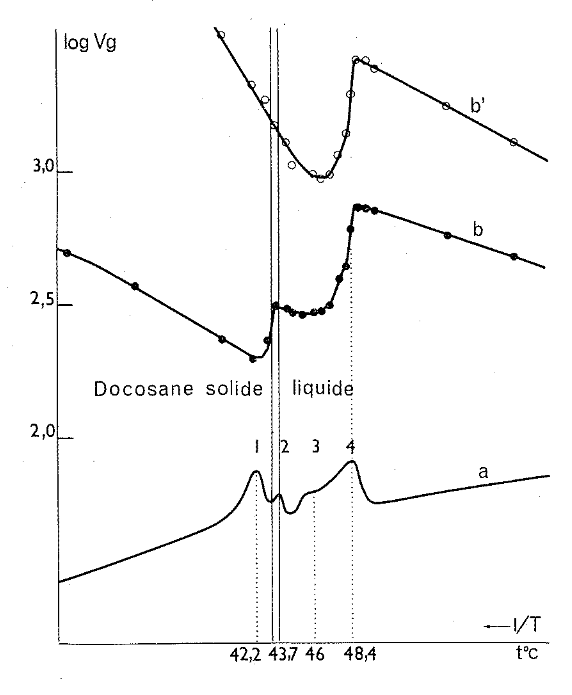


Fig. 1

a. Thermogramme du support imprégné.

b. Log Vg = f (1/T) 1 % de docosane sur « Chromosorb P » non traité, soluté n heptane.

b'. Soluté perfluorododécane.

graphie, nous avions fourni un ensemble cohérent d'arguments en faveur du phénomène hétéromoléculaire [(1), (2)] lié à l'interaction entre le support et les molécules de la phase stationnaire. Pour des taux de charge de 1 %, celles-ci se trouvent en effet en grande partie à l'état de film sur la surface du support. Pour des charges plus élevées, la proportion du liquide massif serait évidemment accrue. Nous attribuons la transition 4 à la « fusion » du film dont la température se trouve relevée sous l'action du champ

superficiel du solide. Le phénomène est évidemment plus marqué avec un ester qu'avec une paraffine du fait de la possibilité d'une interaction spécifique par liaison hydrogène.

Le premier des deux autres pics thermiques (42°,2) observés pour le docosane et non encore détectés par chromatographie (pic 1) correspond à une transition à l'état solide commune à toutes les paraffines, 1 à 2°C en dessous de leur point de fusion, et attribuée à l'acquisition d'un degré de liberté par des molécules allongées capables au-delà de cette température de tourner autour de leur axe d'allongement ([7]). Sans pouvoir encore présenter une interprétation définitive, il est assez logique d'admettre que la troisième transition (46° environ, pic 3), non détectée également de façon certaine par chromatographie, correspond à une propriété analogue pour la partie de la phase stationnaire déposée à l'état de film mince.

Le terme de « fusion » attribué à la transition (4) qui concerne par conséquent une phase à deux dimensions est justifié par l'augmentation considérable de la vitesse de diffusion du soluté à travers le film. On peut cependant envisager que cette « fusion » soit en fait le passage à un liquide isotrope ou « expansé » d'un film de liquide « mésomorphe », dans lequel les molécules astreintes à demeurer parallèles à elles-mêmes ont déjà acquis deux degrés de liberté de translation. Un tel film mésomorphe analogue à une couche isolée d'un liquide smectique a évidemment la plupart des caractères d'un solide.

De telles transformations sont connues pour des films aqueux d'acides ou d'alcools gras [([8]), ([9])].

Ainsi la chromatographie en phase gazeuse et l'enthalpimétrie apparaissent comme deux méthodes complémentaires pour l'étude des phénomènes superficiels à la surface des solides.

La calorimétrie est une méthode simple en son principe et un moyen très direct pour caractériser une transformation de la phase stationnaire. En outre, dans l'échelle des températures, elle s'avère plus résolutive que la chromatographie car il est certain que le soluté, même en quantités inférieures au microgramme, affecte localement les propriétés de la phase stationnaire en vertu d'un effet cryoscopique ou de déplacement du solvant adsorbé qui se traduit par un élargissement des transitions. Enfin, elle est irremplaçable pour l'évaluation quantitative des paramètres thermodynamiques de la transformation.

En revanche, la chromatographie devrait fournir des renseignements originaux sur la nature et la disposition relative des phases en présence, grâce à l'emploi de solutés doués de solubilités différentes. Enfin, la sensibilité de la chromatographie avec des colonnes de petit diamètre ou même des colonnes capillaires est certainement très supérieure à celle de l'enthalpimétrie. Cette propriété devrait aussi permettre la mise en évidence de

transitions correspondant à des effets thermiques faibles ou des transformations d'ordre supérieur.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) J. SERPINET et J. ROBIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1765.
(2) J. SERPINET, *Nature, Phys. Sci.*, 232, 1971, p. 42.
(3) C. EYRAUD, M. BRUN, L. EYRAUD, A. LALLEMAND et P. EYRAUD, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 645.
(4) KUBELKA, *Z. Electrochem.*, 38, 1932, p. 611.
(5) N. C. SAHA st J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 822.
(6) M. BRUN, P. EYRAUD, L. EYRAUD, M. RICHARD et C. EYRAUD, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 565.
(7) A. R. UBBELOHDE, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford, 1965, p. 76.
(8) A. A. TRAPEZNIKOV, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 19, 1944, p. 554.
(9) A. A. TRAPEZNIKOV et E. S. DOKUKINA, *Russ. J. Phys. Chem.* (Engl. Transl.), 45, 1971, p. 401.

Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
Département de Chimie
industrielle et analytique,
Département de Génie électrique,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône*
et
Université Claude Bernard,
Lyon I,
U. E. R. de Chimie et Biochimie,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
B. P. n° 6010,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fonction des électrodes en verre « corning 015 » en solution mixte d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium.* Note (*)

de Mlle **Josette Dumas**, MM. **Roger Mauger** et **Jean-Charles Pariaud**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On a mesuré les f. é. m. E des piles Ag-AgCl/HCl (0,1), NaCl (m)/électrode de verre à 25°C. Les différences E_j-E_i, déterminées par extrapolation sont comparées aux valeurs calculées à l'aide de l'expression d'Eisenman en appliquant la règle de Harned; elles ne coïncident qu'à 1 mV près. On propose une expression empirique dont les paramètres sont à déterminer pour chacune des électrodes de verre.

Le potentiel d'une électrode de verre en solution mixte H^+ et Na^+ s'écrit :

(1) $$E_v = E_v^0 + \frac{n\,RT}{F}\left[\text{Log}\, a_{H+}^{\frac{1}{n}} + K_{H+,\,Na+}\cdot a_{Na+}^{\frac{1}{n}}\right]$$

d'après la théorie de Eiseman et coll. ([1]). E_v^0 est un terme constant dû aux éléments internes de l'électrode de verre. $K_{H+,\,Na+}$ est la constante de sélectivité et n tient compte du comportement éventuellement non idéal de la membrane de verre; ils dépendent uniquement de la composition du verre et du couple de cations étudié. Cette théorie n'expliquant pas le phénomène d'asymétrie, on ajoute arbitrairement un terme E_{as} ([2]) à l'expression (1).

Nous nous sommes proposés de vérifier la validité de cette expression pour des électrodes en verre corning 015 en solution mixte de HCl 0,1molale et de NaCl de molalité $m = 0$, 0,2, 0,4, 0,9 et 1,4. Les activités ioniques moyennes sont calculées à l'aide de la règle de Harned ([3]). L'enregistrement de la f. é. m. E des piles

(2) Ag—AgCl/HCl (0,1), NaCl (m)/électrode de verre

permet une détermination de E par extrapolation ([4]) aux temps correspondants aux transferts de l'électrode de verre d'une solution i dans une solution j. La différence $E_j - E_i$ ne comporte plus les termes E_v^0 et E_{as} selon l'hypothèse de Beck et Wynne-Jones ([5]), et s'écrit :

(3) $$E_j - E_i = \frac{n\,RT}{F}\,\text{Log}\,\frac{\left[a_{\pm HCl}^{\frac{2}{n}} + K_{H+,\,Na+}^{\frac{1}{n}}\cdot a_{\pm NaCl}^{\frac{2}{n}}\right]_j}{\left[a_{\pm HCl}^{\frac{2}{n}} + K_{H+,\,Na+}^{\frac{1}{n}}\cdot a_{\pm NaCl}^{\frac{2}{n}}\right]_i}.$$

Nous avons d'abord supposé que le comportement de la membrane de verre est idéal ($n = 1$), en accord avec les résultats d'Eisenman pour le couple H^+, Na^+ et une électrode de verre sensible aux ions Na^+ ([6]).

En posant

(4) $$\begin{cases} Y_i^j = \exp \dfrac{F(E_j - E_i)}{RT}; \quad X_i^j = \dfrac{(a^2_{\pm HCl})_j}{(a^2_{\pm HCl})_i}; \quad K_{H+,Na+} = K_i^j; \\ A_i^j = \dfrac{(a^2_{\pm NaCl})_j}{(a^2_{\pm HCl})_i}; \quad A_i^i = \dfrac{(a^2_{\pm NaCl})_i}{(a^2_{\pm HCl})_i}, \end{cases}$$

on obtient

(5) $$Y_i^j - X_i^j = K_i^j (A_i^j - A_i^i Y_i^j).$$

Cette équation se simplifie quand la solution i de référence est celle d'acide chlorhydrique 0,1 m (solution 1) :

(6) $$Y_1^j - X_1^j = K_1^j A_1^j.$$

Dans l'hypothèse où n est différent de 1, mais i égal à 1, la relation (3) devient

(7) $$Y^{\frac{1}{n}} - X^{\frac{1}{n}} = K^{\frac{1}{n}} A^{\frac{1}{n}}$$

en omettant 1 et j. Dans ce cas, la détermination de K et n peut s'effectuer graphiquement à partir de la courbe représentative de la fonction $(Y^{1/n} - X^{1/n})^n = f(A)$, en cherchant par tâtonnements la valeur de n qui permet d'obtenir une droite.

Quatre électrodes de verre Tacussel ont été utilisées, la précision des mesures de $E_j - E_i$ est $\pm$ 0,20 mV. L'écart maximal de $E_j - E_i$ avec la moyenne a toujours été inférieur à 0,15 mV pour les mesures effectuées le même jour, mais peut atteindre 0,20 mV (et parfois 0,25 mV pour les grandes valeurs de $E_j - E_i$) quand les mesures sont étalées sur une semaine.

Compte tenu de l'accord assez bon entre la précision de l'appareil et la dispersion des mesures, nous avons considéré comme reproductibles les réponses des électrodes de verre dans le domaine de concentration acide et salin étudié.

L'examen de nos résultats montrent d'emblée que l'expression de Eisenman ne peut être satisfaite, car les valeurs moyennes de $E_j - E_i$ obtenues à l'aide des quatre électrodes diffèrent d'une électrode à l'autre d'une quantité supérieure à la précision de l'appareil. Par exemple, $E_5 - E_1$ a pour valeur moyenne 68,17, 68,61, 69,49 et 70,11 mV suivant l'électrode choisie. Par conséquent, K_i^j et n seront spécifiques d'une électrode, ce qui est contraire à la théorie de Eisenman.

Première hypothèse : $n = 1$. — Les valeurs de K_i^j, comme celles de $E_j - E_i$, dépendent de l'électrode employée; de plus, elles ne sont pas constantes pour une électrode donnée.

Il n'a pas été possible d'analyser empiriquement les variations de K_i^j, mais aux incertitudes expérimentales près, K_1^j peut être considéré comme une fonction linéaire de A_1^j ou a^2_{Na+j}. Dans ce dernier cas, a_{Na+} a été calculé à l'aide de l'hypothèse extrathermodynamique $\gamma_{Cl-} = \gamma_{Na+} = \gamma_{\pm NaCl}$. Afin

Valeurs moyennes de K_i^j $\pm$ *écart maximal avec la moyenne*

Électrode	K_1^2	K_1^3	K_1^4	K_1^5
V 1...	+0,0046 ± 0,0026	+0,0015 ± 0,0024	—0,0009 ± 0,0018	—0,0076 ± 0,0009
V 2...	+0,0007 ± 0,0027	—0,0047 ± 0,0048	—0,0042 ± 0,0012	—0,0104 ± 0,0019
V 3...	—0,0015 ± 0,0031	—0,0054 ± 0,0024	—0,0066 ± 0,0013	—0,0138 ± 0,0012
V 4...	—0,0015 ± 0,0028	-	—0,0069 ± 0,0014	—0,0154 ± 0,0010

Électrode	K_2^3	K_3^4	K_4^5
V 1.......	—0,0005 ± 0,0020	—0,0034 ± 0,0032	—0,0272 ± 0,0028
V 2.......	—0,0018 ± 0,0024	—0,0051 ± 0,0004	—0,0246 ± 0,0006
V 3.......	—0,0049 ± 0,0025	—0,0056 ± 0,0010	—0,0308 ± 0,0014

Solution 1 : HCl (0,1 *m*).
Solutions 2 à 5 : HCl (0,1 *m*) ± NaCl (0,2, 0,4, 0,9 et 1,4 *m*).

de ne pas introduire une activité anionique dans l'expression du potentiel d'une électrode de verre réversible par rapport aux cations, on retient la relation

(8) $$K_1^j = \mathrm{N} a_{\mathrm{Na}+j}^2 + \mathrm{P} \qquad \text{(N et P constants).}$$

Cette expression est satisfaisante pour expliquer les résultats moyens obtenus; cependant, les valeurs quotidiennes sont encore mieux interprétées à l'aide de la relation

(9) $$K_1^j = \mathrm{T} a_{\mathrm{Na}+j}^3 + \mathrm{S}\, a_{\mathrm{Na}+j} + \mathrm{R} \qquad \text{(T, S et R constants)}$$

qui introduit un paramètre supplémentaire. Dans ce cas, le terme fonctionnel de l'électrode de verre est

$$\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \operatorname{Log} a_{\mathrm{H}+} + \mathrm{T} a_{\mathrm{Na}+}^3 + \mathrm{S}\, a_{\mathrm{Na}+}^2 + \mathrm{R}\, a_{\mathrm{Na}+}.$$

Deuxième hypothèse : $n = 1$. — Généralement, l'électrode de verre a une réponse inférieure à la fonction hydrogène ($\mathrm{Y} < \mathrm{X}$ et $K_i^j < 0$). Y et X sont toujours positifs et le signe de $\mathrm{Y}^{1/n} - \mathrm{X}^{1/n}$ est celui de $\mathrm{Y} - \mathrm{X}$. La détermination graphique de n et K de l'équation (7) a été restreinte aux seules électrodes dont les valeurs de Y — X sont toujours de même signe, et réalisée à l'aide de la fonction

$$\left(\mathrm{X}^{\frac{1}{n}} - \mathrm{Y}^{\frac{1}{n}}\right)^n = f(\mathrm{A})$$

dont la pente U est telle que $\mathrm{U}^{1/n} = -\mathrm{K}^{1/n}$.

Les couples de valeurs les mieux adaptés aux résultats fournis par les électrodes V 2, V 3 et V 4 sont respectivement $n = 0{,}325$, $0{,}375$, $0{,}400$ et $\mathrm{U} = 0{,}069$. Cependant, les points expérimentaux sont mieux alignés sur une droite ne passant pas par l'origine, telle que $(\mathrm{Y}^{1/n} - \mathrm{X}^{1/n})^n = \mathrm{VA} + \mathrm{Z}$ ($n = 0{,}300$ $\mathrm{V} = 0{,}076$ et $\mathrm{Z} = 0{,}055$ pour V 3).

En résumé, nous avons trouvé que la réponse des électrodes de verre ne dépendait pas uniquement de la composition chimique du verre et de la nature des cations, en suivant l'équation d'Eisenman. Nous proposons pour terme fonctionnel RT/F Log $(a_{H^+} + T a^3_{Na^+} + S a^2_{Na^+} + R a_{Na^+})$, avec T, S, R, constantes à déterminer pour chaque électrode, qui explique nos résultats à $\pm$ 0,25 mV. Cependant, l'équation d'Eisenman, avec $n = 1$ et $K = 0{,}0100$, permet de calculer $E_j - E_i$ à $\pm$ 1 mV. Nous poursuivons l'étude des électrodes de verre commerciales dans d'autres solutions.

(*) Séance du 13 septembre 1971.

(1) G. EISENMAN, D. O. RUDIN et J. U. CASBY, *Science*, 126, 1957, p. 831.

(2) G. EISENMAN, *Advanees in analytical chemistry and Instrumentation*, Wiley and Sons Inc., 1965, édité par C. N. REILLEY, p. 232.

(3) H. S. HARNED et B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of electrolytic Solutions*, Reinhold Publishing Corp., 3e éd. 1964, p. 600-608.

(4) A. K. COVINGTON et J. E. PRUE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3696.

(5) W. H. BECK et W. F. K. WYNNE-JONES, *J. Chem. Phys.*, 49, 1952, p. C 97.

(6) *Loc. cit* (2), p. 238.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences d'Abidjan,
Côte-d'Ivoire.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Comparaison des vitesses interfaciales de réduction de quelques oxydes métalliques par l'hydrogène.* Note (*) de

MM. **Henri Charcosset, Paul Grange** et **Yves Trambouze**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'énergie d'activation E_i de réduction et l'enthalpie de formation d'un oxyde sont reliées par $E_i = -\Delta H_f^0/2$ pour CuO, NiO, CoO, WO_2 et ZnO. La variation du facteur préexponentiel tend à indiquer que l'hydrogène chimisorbé à l'interface réactionnelle est lié au métal. L'influence du facteur de rugosité de l'interface métal-oxyde sur la cinétique de croissance des germes métalliques est mentionnée.

La réduction des oxydes métalliques pulvérulents par l'hydrogène est un processus de germination - croissance. Si les germes sont assimilés à des portions de sphère dont la croissance isotrope a lieu à la vitesse linéaire k_i (cm.mn^{-1}), on a la relation

$$k_i = k_I \frac{f}{\rho} = A_I \frac{f}{\rho} e^{-\frac{E_i}{RT}}.$$

k_I est la vitesse intrinsèque interfaciale de réduction (mn^{-1}.cm^{-2}.g), f le facteur de rugosité de l'interface métal-oxyde et ρ la masse volumique de l'oxyde. En supposant que la valeur de f dépende peu de la température de réduction, l'énergie d'activation est sensiblement la même pour k_i et k_I et égale à E_i. Si la germination a lieu sur toute la périphérie du solide dès la mise en contact de celui-ci avec le gaz réducteur, E_i peut être déterminée directement à partir des isothermes réactionnelles. S'il n'en est pas ainsi, il est nécessaire d'adopter une méthode de dégénérescence consistant à amorcer la réaction dans des conditions standardisées avant de la poursuivre à différentes températures [1].

En ce qui concerne d'éventuelles relations entre les grandeurs cinétiques caractéristiques du processus de réduction et les propriétés de l'oxyde ou du métal, il a été signalé que la température T_R de début de réduction d'un certain nombre d'oxydes par l'hydrogène varie linéairement avec leur enthalpie de formation à partir des éléments ΔH_f^0 [[2], [3]]. Mais si T_R est fixée en premier lieu par la nature de l'oxyde, elle dépend aussi largement de l'échantillon utilisé et des conditions de mesure. Il en est de même de l'énergie apparente d'activation E_a, qui varie de 10 à 28 kcal/mole selon les auteurs dans le cas de NiO [[4], [5]]. E_i est beaucoup mieux définie, l'incertitude n'excédant pas ± 1 kcal/mole dans l'exemple précédent [[1], [5], [6]]. E_i convient donc pour l'établissement de relations précises avec l'enthalpie de formation ou une autre propriété intrinsèque de l'oxyde. Ceci est logique, car E_i et ΔH_f^0 sont

des propriétés massiques. Il n'en est pas de même de T_R et E_a qui reflètent les variations des deux vitesses de formation et de croissance des germes métalliques et font intervenir les propriétés superficielles dont $\triangleright H_f^0$ ne tient pas compte. La figure 1 montre que $E_i \neq -\triangleright H_f^0/2$ pour CuO [(1), (7)], NiO [(1), (5), (6)], CoO (8), WO_2 (9) et ZnO (1). Compte tenu de ce que l'énergie apparente d'activation de réduction de Cu_2O (10),

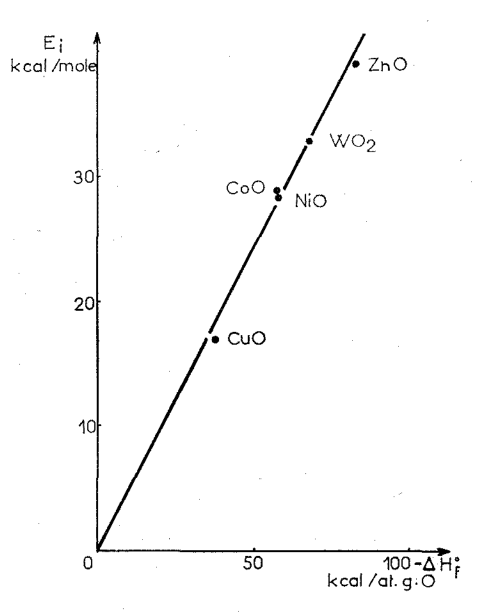


Fig. 1. — Variation de E_i en fonction de $-\triangleright H_f^0$.

PbO (11) et MoO_2 (12) s'écarte assez peu de la valeur correspondante de $-\triangleright H_f^0/2$, il est vraisemblable que la relation précédente s'applique à ces trois réactions. Un écart assez important entre E_i et $-\triangleright H_f^0/2$ apparaît par contre dans la réduction de CdO (1).

Dans l'étude de la réduction de CoO par H_2 (8) il a été conclu que l'étape limitative du processus d'interface est la réaction entre l'hydrogène adsorbé et l'oxygène du réseau. A l'appui de cette interprétation, notons que si la désorption de l'eau chimisorbée sur l'oxyde était limitative, E_i devrait varier suivant la nature de l'oxyde dans le même sens que l'enthalpie de déshydratation de l'hydroxyde. Or, il n'en est rien puisque l'enthalpie de déshydratation des hydroxydes de Ni, Cu, Co et Zn est voisine, alors que E_i croît de 17 kcal/mole pour CuO à 39 kcal/mole pour ZnO. Dans ces conditions, l'« équation des lenteurs », explicitée par P. Barret (13), permet de déterminer si l'adsorption de l'hydrogène est dissociative ou non. Les résultats relatifs à CuO pur (14)

et la très bonne linéarité de $1/V = f(1/p_{H_2})$ pour NiO pur (*fig.* 2) et les solutions solides NiO-CuO ([7]) sont conformes à un schéma d'adsorption non dissociative. Compte tenu de ce résultat, la théorie du complexe activé permet d'évaluer la limite supérieure du facteur préexponentiel A_I de k_I, à $(kT/h)\, c_s \# 10^{28}$ mol/cm²/s. En effet, la concentration totale en

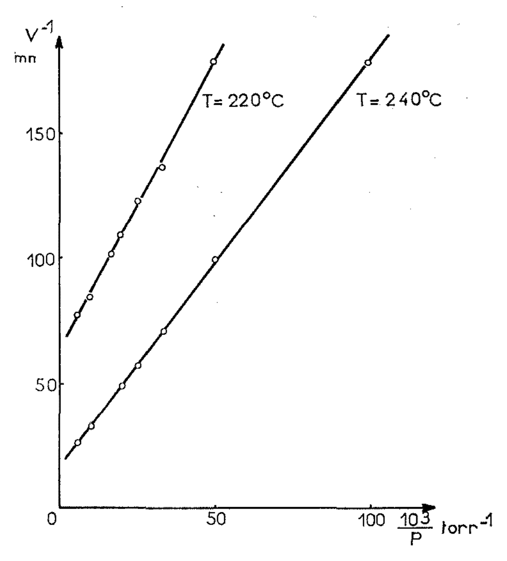


Fig. 2. — Variation de l'inverse de la vitesse interfaciale de réduction de NiO en fonction de $10^3/p_{H_2}$ ($p_{H_2O} = 0$; réaction amorcée sous $p_{H_2} = 500$ Torr; V mesurée à taux de transformation compris entre 0,2 et 0,5).

sites disponibles c_s est de l'ordre de 10^{15} par centimètre carré sans préjuger de la nature des sites. Par ailleurs, la valeur de A_I peut être déduite de celle de k_I, déterminée en mesurant l'aire spécifique d'échantillons partiellement réduits après extraction de la phase métallique pour NiO ([15]) et CuO ([7]). A_I relatif à ZnO est rapporté dans ([1]). Pour CoO, l'ordre de grandeur de A_I peut être estimé en admettant un schéma d'attaque uniforme du solide ([8]). A noter que pour ZnO et CoO il n'est pas tenu compte du caractère déchiqueté de l'interface réactionnelle, ce qui introduit une erreur par excès dans A_I.

Oxyde	A_I (mol/cm²/s)	Oxyde	A_I (mol/cm²/s)
NiO	6.10^{27}	ZnO	10^{26}
CoO	10^{26}	CuO	2.10^{24}

La valeur de A_I trouvée pour NiO étant très voisine de celle donnée par la théorie du complexe activé, on peut penser que dans ce cas, une fraction importante des sites de l'interface métal-oxyde participe

au processus de réduction. Le fait que A_I est plus faible pour les autres oxydes tend à indiquer que l'hydrogène chimisorbé est lié au métal par une liaison pouvant être du type (métal-H-H-oxyde). En effet, le nickel chimisorbe par unité d'aire davantage d'hydrogène que le cobalt [16] ou le cuivre [17]. Si la chimisorption ne mettait en jeu que la phase oxyde, il n'y aurait pas lieu d'observer la valeur maximale de A_I pour NiO car le taux de recouvrement de ce dernier par l'hydrogène est très faible [18].

Enfin, l'expression de k_i montre que sa valeur est proportionnelle au facteur de rugosité f de l'interface métal-oxyde. La valeur de f est sensiblement plus élevée pour CuO pur que pour NiO pur [7], mais elle est inconnue dans les autres cas. Des données supplémentaires sont donc nécessaires pour pouvoir relier les valeurs de f à telle ou telle propriété de l'oxyde ou du métal.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Éditions Technip, 1969.
(2) V. A. Komarov, *Uchebnye Zapiski Leningrad Univ.*, Ser. Khim. Nauk, 1953, p. 29.
(3) W. A. Oates et D. D. Todd, *J. Austr. Inst. Metals*, 7, 1962, p. 109.
(4) A. Kivnick et A. N. Hixson, *Chem. Engng. Progress*, 48, 1952, p. 394.
(5) H. Charcosset, R. Frety, Y. Trambouze et M. Prettre, *Actes du 6e Symposium international sur la réactivité des solides*, Schenectady, 1968, p. 171.
(6) A. Yamaguchi et J. Moriyama, *J. Japan Inst. Metals*, 28, 1964, p. 692; 29, 1965, p. 831.
(7) P. Grange, H. Charcosset, R. Frety et Y. Trambouze (à paraître).
(8) P. Bracconi et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1152.
(9) Y. Lapostolle et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 970.
(10) D. Lambiev et M. Kurchatov, *C. R. Acad. Bulg.Sc.*, 17, 1965, p. 629.
(11) D. Lambiev et M. Kurchatov, *Kinetika i Kataliz*, 8, 1967, p. 288.
(12) J. V. Destinon-Forstmann, *Canadian Met. Quarterly*, 4, 1965, p. 1.
(13) P. Barret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 73.
(14) R. Schoepp et I. Hajal, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1283.
(15) H. Charcosset, R. Frety, P. Grange, G. Labbé, A. Soldat et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 49.
(16) J. A. Dalmon, G. A. Martin et B. Imelik, *Colloque C. N. R. S. de Thermochimie*, Marseille, 1971.
(17) D. A. Cadenhead et N. J. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2775.
(18) J. D. Cotton et P. J. Fensham, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1444.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La réaction thermique complexe du néopentane en présence de tétrachlorure de carbone vers* 450°C. Note (*) de MM. **Yves Philardeau**, **René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie, par chromatographie gazeuse, la réaction thermique du néopentane (50 mm Hg) en présence de CCl_4 (moins de 20 mm Hg), à faible avancement, vers 450°C et dans un réacteur « vide » en verre « pyrex ».

Un mécanisme radicalaire en chaînes est proposé pour interpréter les caractéristiques chimiques et cinétiques de cette réaction à l'instant initial.

Dans le cadre d'une étude générale de l'influence d'additifs sur la pyrolyse de substances organiques (alcanes en particulier), nous avons examiné, entre 400 et 480°C, la réaction thermique du *néopentane* en présence de *tétrachlorure de carbone*. La réaction a été étudiée *à faible avancement*, afin de déterminer ses caractéristiques *chimiques* et *cinétiques à l'instant initial* (caractéristiques extrapolées à avancement nul). Un montage statique à volume constant a été utilisé. Un *réacteur « vide »* en « pyrex » ($s/v \simeq 0{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$) a été employé de façon à réduire, autant que possible, l'importance des processus hétérogènes (aux parois). La technique de la *chromatographie gazeuse* a été utilisée pour suivre la réaction en fonction du temps. La *pression initiale du néopentane* était toujours de 50 mm de mercure et le rapport $(CCl_4)_0/(\text{néo } C_5H_{12})_0$ était au plus égal à 0,4 [1].

Dans ce qui suit, nous nous proposons de montrer que nos *résultats expérimentaux* peuvent être interprétés essentiellement à l'aide du *mécanisme radicalaire en chaînes* suivant :

Initiation	(1)	$\text{néo-}C_5H_{12} \xrightarrow{k_1} (CH_3)_3C^{\cdot} + CH_3\cdot$
	(1′)	$CCl_4 \xrightarrow{k_{1'}} CCl_3\cdot + Cl^{\cdot}$

« *Transfert* » : processus transformant $(CH_3)_3\ C^{\cdot}$ et $Cl^{\cdot}$ en néo-$C_5H_{11}\cdot$ ou $CCl_3\cdot$

Propagation I	(2)	$\text{néo-}C_5H_{11}\cdot \xrightarrow{k_2} i\text{-}C_4H_8 + CH_3\cdot$
	(3)	$CH_3\cdot + \text{néo-}C_5H_{12} \xrightarrow{k_3} CH_4 + \text{néo-}C_5H_{11}\cdot$
Propagation II	(2)	$\text{néo-}C_5H_{11}\cdot \xrightarrow{k_2} i\text{-}C_4H_8 + CH_3\cdot$
	(4 β)	$CH_3\cdot + CCl_4 \xrightarrow{k_{4\beta}} CH_3Cl + CCl_3\cdot$
	(5)	$CCl_3\cdot + \text{néo-}C_5H_{12} \xrightarrow{k_5} CCl_3H + \text{néo-}C_5H_{11}\cdot$
Propagation III	(4 μ)	$\text{néo-}C_5H_{11}\cdot + CCl_4 \xrightarrow{k_{4\mu}} \text{néo-}C_5H_{11}Cl + CCl_3\cdot$
	(5)	$CCl_3\cdot + \text{néo-}C_5H_{12} \xrightarrow{k_5} CCl_3H + \text{néo-}C_5H_{11}\cdot$
Terminaison	(ββ)	$CH_3\cdot + CH_3\cdot \xrightarrow{k_{\beta\beta}}$ produits
	(β Y)	$CH_3\cdot + CCl_3\cdot \xrightarrow{k_{\beta Y}}$ produits
	(YY)	$CCl_3\cdot + CCl_3\cdot \xrightarrow{k_{YY}}$ produits

Notons qu'en l'absence de CCl_4, ce mécanisme se réduit bien au schéma connu de pyrolyse homogène du néopentane pur à l'instant initial [(2) (3)].

A. STŒCHIOMÉTRIES PRIMAIRES PRINCIPALES ET PROCESSUS DE PROPAGATION. — En accord avec les processus de *propagation* du mécanisme proposé, l'analyse chromatographique permet de mettre en évidence *trois équations stœchiométriques primaires principales :*

(I) néo-C_5H_{12} = i-C_4H_8 + CH_4 (décomposition du néopentane)

(II) néo-C_5H_{12} + CCl_4 = i-C_4H_8 + CH_3Cl + CCl_3H (« dégradation chlorante » du néopentane)

(III) néo-C_5H_{12} + CCl_4 = néo-$C_5H_{11}Cl$ + CCl_3H (chloration du néopentane)

Le tableau suivant indique les importances relatives de ces stœchiométries, à l'instant initial, à 450°C :

$x = \dfrac{(CCl_4)_0}{(\text{néo-}C_5H_{12})_0}$	(I)	(II)	(III)
0	100 %	–	–
0,1	72	27 %	1 %
0,4	43	52	5

B. ÉTUDE DES PROCESSUS COMPÉTITIFS DE PROPAGATION. — Parmi les processus proposés pour représenter la propagation des chaînes dans la réaction thermique du néopentane en présence de CCl_4, on note *deux couples* de *processus compétitifs :*

(3) et (4 β) pour le radical libre $CH_3\cdot$,

(2) et (4 μ) pour le radical libre néo-$C_5H_{11}\cdot$.

On doit donc avoir les relations :

(A) $$\frac{k_3}{k_{4\beta}} = \frac{(CCl_4)_0}{(\text{néo-}C_5H_{12})_0}\,\frac{V_0^{CH_4}}{V_0^{CH_3Cl}};$$

(B) $$\frac{k_2}{k_{4\mu}} = (CCl_4)_0\,\frac{V_0^{i\text{-}C_4H_8}}{V_0^{\text{néo-}C_5H_{11}Cl}}.$$

Nos résultats expérimentaux sont effectivement compatibles avec les relations (A) et (B) et conduisent aux expressions suivantes des *rapports* des constantes de vitesses :

(C) $$\frac{k_3}{k_{4\beta}} \simeq 10^{-0,9}\exp\left(+\frac{1000}{RT}\right);$$

(D) $$\frac{k_2}{k_{4\mu}} \simeq 10^{+0,5}\exp\left(-\frac{18\,000}{RT}\right)\text{mole.cm}^{-3}.$$

C. ACCÉLÉRATION, PAR CCl_4, DE LA DÉCOMPOSITION DU NÉOPENTANE ET PROCESSUS D'INITIATION ET DE TERMINAISON. — L'expérience montre que CCl_4 *accélère la réaction* (I) *de décomposition du néopentane.* Désignons par

$(V_0^{CH_4})_{CCl_4}$ et par $V_0^{CH_4}$ les vitesses initiales de formation de CH_4 [produit spécifique de la réaction (I)] en présence ou en l'absence (respectivement) de CCl_4 (à même concentration initiale de néopentane et à même température). Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec une loi du type :

$$\text{(E)} \qquad \frac{(V_0^{CH_4})_{CCl_4}}{V_0^{CH_4}} \simeq \frac{\left[1 + a\dfrac{(CCl_4)_0}{(\text{néo-}C_5H_{12})_0}\right]^{\frac{1}{2}}}{1 + b\dfrac{(CCl_4)_0}{(\text{néo-}C_5H_{12})_0}},$$

avec, à 450°C : $a \simeq 1{,}4.10^3$ et $b \simeq 5$.

Le mécanisme proposé conduit précisément à une relation approchée de la forme (E) et donne, par suite, la signification physique des paramètres empiriques a et b :

$$a \equiv \frac{k_{1'}}{k_1} \qquad \text{et} \qquad b \equiv \left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_{4\beta}}{k_5}.$$

A partir de l'expression connue de k_1 [(2), (3)] et des données permettant d'estimer $k_{1'}$ [(4), (5)], on calcule, à 450°C : $k_{1'}/k_1 \simeq 0{,}9.10^3$, du même ordre de grandeur que la valeur empirique : $a \simeq 1{,}4.10^3$.

En tenant compte des valeurs connues de k_{YY} (5), de $k_{\beta\beta}$ (6) et de k_3 (7), de notre précédente évaluation (C) de $k_3/k_{4\beta}$ et des données permettant d'estimer k_5 (8), on calcule, à 450°C : $(k_{YY}/k_{\beta\beta})^{1/2}\,(k_{4\beta}/k_5) \simeq 8$, du même ordre de grandeur que la valeur empirique : $b \simeq 5$.

Conclusions. — Même à faible avancement, la réaction thermique du néopentane en présence de CCl_4 (vers 450°C et dans un réacteur « vide » en « pyrex ») est *complexe* : elle consiste simultanément en une décomposition, une « dégradation chlorante » et une chloration compétitives de l'alcane.

Nos observations, à l'instant initial, sont compatibles avec le *mécanisme radicalaire en chaînes* proposé. Celui-ci apparaît comme un exemple particulier du schéma général « μ H, YB », que nous avons suggéré (1) *a priori* pour représenter la réaction thermique homogène d'une substance organique μ H en présence d'un corps YB, possédant au moins un atome « mobile » B (autre qu'un atome d'hydrogène). Ce schéma « μ H, YB » a été suggéré par analogie avec le mécanisme « μ H, YH » proposé au laboratoire en 1966 (9), pour interpréter l'accélération ou l'inhibition, par divers corps hydrogénés YH, de la pyrolyse homogène de substances organiques μ H.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) Y. Philardeau, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Nancy, 1970; Y. Philardeau, F. Baronnet, R. Martin et M. Niclause, Communication au Symposium International « Gas Kinetics » de Swansea (G. B.), 5-9 juillet 1971; Y. Philardeau, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Bull. Soc. Chim. Belges* (sous presse).

(2) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937; F. Baronnet, M. Dzierzynski, G. M. Côme, R. Martin et

M. Niclause, Communication au Symposium International « Gas Kinetics » de Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969 et *Intern. J. Chem. Kinetics*, 3, 1971, p. 197; F. Baronnet, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Nancy, 1970.

(3) M. P. Halstead, R. S. Konar, D. A. Leathard, R. M. Marshall et J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 310, 1969, p. 525.

(4) S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2044; Janaf, *Thermochemical Tables*, Thermal Laboratory, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1965-1968.

(5) G. R. de Mare et G. Huybrechts, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1311.

(6) A. Shepp, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 939.

(7) A. F. Trotman-Dickenson et coll., *J. Phys. Chem.*, 55, 1951, p. 908; *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 163.

(8) J. M. Tedder et R. A. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1215.

(9) M. Niclause, R. Martin, F. Baronnet et G. Scacchi, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 21, 1966, p. 1724.

Département de Chimie physique
et Pétrolochimie,
Équipe de Recherche n° 136,
associée au C. N. R. S.,
1, rue Grandville,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

CATALYSE. — *Méthode pour estimer l'énergie de liaison de l'oxygène avec le réseau des oxydes catalyseurs et ses variations avec le taux de réduction du solide.* Note (*) de MM. **Michel Forissier**, **Jean-Louis Portefaix** et **Louis de Mourgues**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une méthode permettant d'estimer l'énergie de liaison de l'oxygène avec le réseau des oxydes ainsi que ses variations avec la température et le taux de réduction du solide, a été mise au point. Cette méthode est un moyen d'étude des catalyseurs oxydes et mélanges d'oxydes. Elle a été essayée avec MnO_2.

Un certain nombre d'auteurs [(1) à (6)] ont montré qu'il existait une corrélation entre les paramètres catalytiques des oxydes métalliques et les énergies des liaisons que forme l'oxygène avec les réseaux de ces solides. Ainsi il semble que la connaissance des valeurs de ces énergies soit d'un grand intérêt lorsqu'on tente d'expliquer la catalyse d'oxydation.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour estimer ces énergies de liaison. D'après Boreskov (7), qui les a rassemblées et critiquées, elles présentent divers inconvénients; dans la plupart d'entre elles l'énergie de liaison est assez mal définie, ou encore son estimation fait intervenir des hypothèses difficilement vérifiables.

Nous avons, comme Sachtler (5) et Boreskov (7) assimilé l'énergie de liaison de l'oxygène avec le réseau de l'oxyde à la variation d'enthalpie ΔH de la dissociation :

$$(a) \qquad \mathrm{Me}_x\,\mathrm{O}_y \rightleftarrows \mathrm{Me}_x\,\mathrm{O}_{y-2} + \mathrm{O}_2$$

et mesuré cette variation pour différentes températures et différentes valeurs de l'avancement de la réduction du solide, sans pour autant faire d'hypothèses sur l'origine (masse ou surface) de l'oxygène libéré. Pour chiffrer cet avancement, deux taux ont été définis :

1° un taux de réduction superficielle, τ_s, rapport du nombre d'atomes d'oxygène enlevés à l'oxyde au nombre d'ions d'oxygène contenus dans une monocouche superficielle complète [l'aire occupée par un ion d'oxygène étant supposée de 7,8 Å^2 (6)];

2° un taux de réduction massique, τ_m, rapport du nombre d'atomes d'oxygène enlevés au solide, au nombre d'atomes d'oxygène présents initialement dans l'échantillon. Ces définitions imposent d'avoir un état initial du solide étudié parfaitement reproductible, donc des conditions de prétraitement de ce dernier bien définies.

La variation d'enthalpie ΔH est calculée à l'aide de la formule

$$(b) \qquad \Delta H = \frac{d\,(\log P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

P est la pression d'oxygène en équilibre avec l'oxyde à une température T. Pour obtenir à partir de ces résultats expérimentaux les variations de ΔH

avec le taux de réduction du solide, Sachtler [5] est amené à émettre l'hypothèse que le sous-oxyde formé et l'oxyde initial forment une solution solide idéale. Cette hypothèse n'est pas forcément valable dans tous les cas.

Boreskov [7] propose un mode opératoire qui lui permet d'atteindre directement les variations de ΔH, mais il mesure des pressions d'équilibre pour différentes valeurs de T en utilisant des conditions qui permettent de négliger la variation du taux de réduction avec la température. Il attribue donc toute la variation de ΔH au paramètre τ; cette méthode ne permet pas par conséquent de déceler une éventuelle variation de ΔH avec la température comme cela peut se produire dans le cas de catalyseurs constitués d'un mélange d'oxydes.

Notre méthode présente l'avantage de faire varier séparément τ et T. Son principe est de tracer expérimentalement une famille de courbes donnant les variations de log P en fonction de τ à différentes températures. On en tire par interpolation les courbes log P en fonction de $1/T$ à τ constant, qui permettent de calculer les variations de ΔH avec τ ou avec T.

Dans l'appareil que nous avons utilisé, l'échantillon étudié est placé dans une ampoule de verre ou de quartz de 150 ml, située dans un four thermorégularisé. Lorsque l'équilibre de pression est atteint on peut faire varier le taux de réduction du solide en ouvrant une vanne métallique et en détendant l'oxygène dans des volumes étalonnés (520 et 2180 ml). La pression d'équilibre et la pression de détente sont mesurées à l'aide de jauges à conductivité thermique (permettant des mesures dans le domaine 10^{-3}-10 Torr). Un spectrographe de masse permet de vérifier que l'oxygène libéré ne contient pas de traces d'autres gaz. Un système d'introduction d'oxygène séché sur tamis moléculaire et un groupe de pompage sont prévus pour le prétraitement du catalyseur.

Cette méthode est illustrée ici par les résultats obtenus avec un échantillon de 3 g de MnO_2 (produit par « Fisher Scientific Company »), prétraité (et régénéré après une série de mesures) par chauffage à 400°C sous 1 atm d'oxygène pendant 1 h puis mise sous vide dynamique (10^{-6} Torr) à température ambiante pendant 3 h. Sa surface spécifique est de 115 m^2/g. A une température donnée, la pression d'équilibre d'oxygène est atteinte après environ 24 h.

Les figures 1 et 2 donnent les variations de log P respectivement avec le taux de réduction superficielle et l'inverse de la température. La figure 3 montre la dépendance de ΔH avec τ_s. Cette courbe caractérise le solide étudié. Pour des taux de réduction faibles les valeurs de ΔH obtenues sont de l'ordre de grandeur de celles (19,455 et 16,900 kcal/mole) que Klier [8] a calculées pour l'équilibre

$$(c) \qquad 2\,MnO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$$

et correspondent à celles obtenues par Boreskov [6].

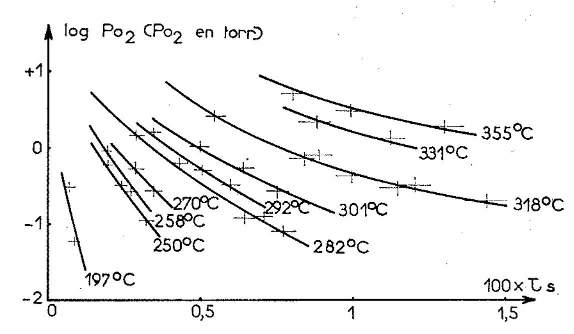


Fig. 1. — Logarithme de la pression d'oxygène en équilibre avec MnO_2, en fonction du taux de réduction superficielle du solide.

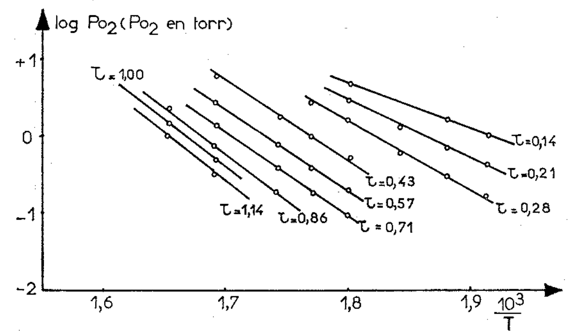


Fig. 2. — Logarithme de la pression d'oxygène en équilibre avec MnO_2, en fonction de l'inverse de la température.

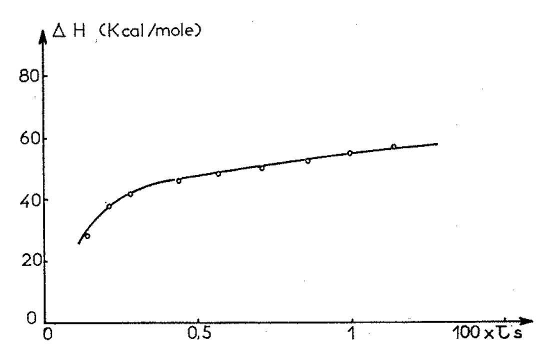


Fig. 3. — Enthalpie de dissociation de MnO_2 en fonction du taux de réduction superficielle du solide.

Comme ce dernier et comme Sachtler ([5]) nous avons mis en évidence une augmentation de ΔH avec le taux de réduction du solide; cette augmentation par rapport à la valeur thermodynamique peut s'expliquer en

admettant que le sous-oxyde est mal cristallisé ou que le système met en jeu des énergies superficielles importantes.

En conclusion, cette méthode donnant les variations de ΔH avec la température et avec le taux de réduction, permettra une comparaison de différents oxydes catalyseurs ainsi qu'une étude plus approfondie des catalyseurs constitués d'un mélange d'oxydes (encore peu étudiés sous cet angle) dans le but de chercher une corrélation entre leurs propriétés catalytiques et les propriétés thermodynamiques ainsi déterminées.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) G. K. Boreskov, A. P. Dzisyak et L. A. Kasatkina, *Kinet i Kat.*, 6, 1963, p. 388.
(2) J. Komuro, H. Yamamoto et T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 1532.
(3) G. I. Golodets et V. A. Roiter, *Ukr. Khim. Zh.*, 29, 1963, p. 667.
(4) Y. Morooka, Y. Morikawa et A. Ozaki, *J. Catalysis*, 7, 1967, p. 23.
(5) W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, J. Fahrenfort et R. J. H. Voorhoeve, 4e *Congrès international de Catalyse*, Moscou, 1968, preprint no 34.
(6) V. A. Sazonov, V. V. Popovskii et G. K. Boreskov, *Kinet i Kat.*, 9, 1968, p. 312-318.
(7) V. A. Sazonov, V. V. Popovskii et G. K. Boreskov, *Kinet i Kat.*, 9, 1968, p. 307-311.
(8) K. Klier, *J. Catalysis*, 8, 1967, p. 14-21.

Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CATALYSE. — *Contribution à la détermination des caractères cinétiques de la réduction de l'oxyde de nickel déposé sur support : l'action de métaux étrangers.* Note (*) de MM. **Alain Roman** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Louis Néel.

La réduction par l'hydrogène de l'oxyde de nickel déposé sur silice est lente et incomplète. Le cuivre, le palladium et le platine augmentent la vitesse et le taux de réduction. Une explication serait que la dispersion sur le support limiterait la germination ou la propagation des germes. Les métaux étrangers, en créant de nouveaux germes, contrebalanceraient cet effet.

La présente Note concerne ce qu'on appelle l'*activation* de catalyseurs à base de nickel supporté, c'est-à-dire la réduction de l'oxyde déposé sur le support. Des travaux récents suggèrent que certains additifs ont pour effet principal, non de modifier l'activité catalytique du nickel, mais de permettre une meilleure activation, c'est-à-dire de contrôler la réduction de manière qu'une meilleure utilisation soit faite de la partie active déposée sur le support. Un tel effet serait analogue à l'amorçage de la réduction de l'oxyde pur que provoquent divers métaux comme le cuivre, le cobalt, le palladium ou le platine ([1]). E. J. Nowak et R. M. Koros expliquent ainsi que des catalyseurs contenant un peu de platine ou de palladium ont une activité accrue en hydrogénolyse [([2]), ([3])]. J. Cosyns, M. T. Chênebaux et J. Miquel ([4]), de leur côté, ont prouvé qu'il y avait une corrélation directe entre l'activité catalytique hydrogénante de catalyseurs déposés sur silice ou sur alumine et la quantité de nickel réduit lors de l'activation, et ils ont montré que l'adjonction de cuivre en faible proportion permettait d'augmenter cette quantité. Les résultats présentés ici cherchent à tirer parti de tels effets pour faire progresser l'étude de l'étape d'activation du catalyseur déjà entreprise par divers auteurs [([5]), ([6])].

Le catalyseur est préparé en imprégnant à *sec*, c'est-à-dire avec une quantité de solution juste nécessaire pour remplir les pores, une silice pulvérulente (surface spécifique : $334\ m^2.g^{-1}$; diamètre des grains : 100-250 μ) par une solution de nitrate de nickel, puis en calcinant à 500°C. Les mesures cinétiques de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde supporté obtenu sont réalisées dans un appareil à recirculation de gaz, muni d'un réacteur à lit agité ([7]).

La réduction de l'oxyde supporté (*fig.* 1 *a*) a un déroulement très différent de celle de l'oxyde pur. Elle est plus lente : à 280°C, elle n'atteint que 10 % en 30 mn, alors que la réduction d'un oxyde pur serait alors complète ([7]). Par ailleurs, elle n'a pas l'allure sigmoïde caractéristique des réductions de l'oxyde pur; la réduction semble assez rapidement

atteindre une valeur limite, laquelle augmente avec la température. Du fait des conditions expérimentales et, en particulier, de la petitesse des grains, cette différence ne peut pas être attribuée à des phénomènes diffusionnels. C'est apparemment la présence du support qui, bien que réalisant une meilleure dispersion, diminue la réactivité de l'oxyde. Les effets sont encore plus marqués si l'oxyde est déposé sur alumine ou sur silice-alumine ([8]).

Nous avons cherché à déterminer l'effet, sur la réduction de l'oxyde supporté, de divers traitements connus pour accélérer, grâce à un meilleur

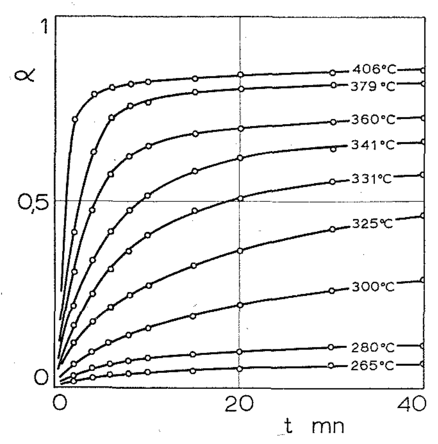


Fig. 1 *a*. — Réduction de l'oxyde de nickel déposé sur silice.

amorçage, la réduction de l'oxyde de nickel pur ([7]). Le catalyseur calciné était imprégné par l'agent considéré, et (excepté pour le cas de l'acide formique) recalciné. La réduction des échantillons est, à défaut de modèle sûr, caractérisée par les temps, $t_{0,25}$ et $t_{0,5}$, de quart et de demi-réaction, ainsi que par le maximum de réduction atteint à 325°C (tableau). Le nickel, préexistant à la réduction, formé par décomposition du formiate, ainsi

Tableau

Influence de divers traitements sur la réduction de l'oxyde de nickel supporté (325°C)

Traitement	Néant	Acide formique	$Co(NO_3)_2$	$Pd(NO_3)_2$	H_2PtCl_6	$Cu(NO_3)_2$
$t_{0,25}$ (mn)............	8	6	9	9	2,3	1,6
$t_{0,50}$ (mn)............	56	35	55	30	6,2	4
% max. Ni réduit.....	54	56	52	–	82	93

que le cobalt, n'ont pratiquement aucun effet. Les traitements correspondants provoquaient cependant un amorçage de l'oxyde pur ([7]). Mais le platine, le palladium et le cuivre accélèrent notablement la réduction et

conduisent à une réduction beaucoup plus poussée. La figure 1 *b* montre qu'à plus basse température (280°C) l'adjonction de 1 % de cuivre permet un gain encore plus spectaculaire du degré de réduction : la quantité de nickel réduite est multipliée par huit. Il est remarquable que l'on réalise alors un degré de réduction comparable à celui qu'on ne peut atteindre qu'à 400°C avec l'oxyde supporté pur. Il est connu que cette dernière température est trop élevée pour obtenir des catalyseurs actifs ([4]). L'action

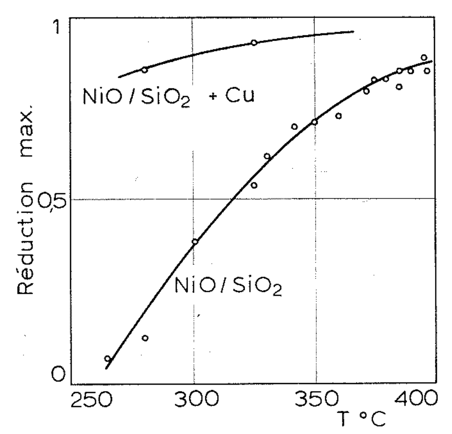


Fig. 1 *b*. — Influence de la température sur le taux maximal de réduction en l'absence ou en présence de cuivre (5 %, en poids, par rapport au poids du nickel).

bénéfique du cuivre dans les catalyseurs d'hydrogénation à base de nickel s'explique donc bien par le fait qu'il permet d'atteindre un taux de réduction élevé à une température suffisamment basse pour que la texture soit préservée.

Le fait que la présence de cuivre entraîne une réduction beaucoup plus complète de l'oxyde de nickel confirme que le blocage de la réaction avec l'oxyde supporté pur n'est pas dû à une limitation diffusionnelle. Il faut donc admettre que la présence du support modifie les propriétés d'une partie de l'oxyde de nickel. Cette action se marquerait à un degré variable suivant les diverses parties de l'oxyde, vraisemblablement suivant l'épaisseur du dépôt et les modalités du lien avec le support. A une température donnée, une partie de l'oxyde est spontanément réductible, alors que, pour l'autre, un amorçage convenable doit contrebalancer l'effet inhibiteur du support. On sait que la germination de la phase nickel joue un rôle essentiel dans la réduction de l'oxyde pur. On pourrait expliquer les effets observés en admettant que la répartition du nickel sur un support de grande surface fait apparaître des îlots trop petits pour donner nais-

sance à un germe de taille supérieure à la taille critique, ou interdit la propagation du germe à partir des sites potentiels de germination, en nombre restreint, et certains îlots seraient dépourvus de tels sites. La présence de cuivre, de platine ou de palladium augmenterait la stabilité des germes ou remédierait à l'absence de sites potentiels.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) A. Roman et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 94.
(2) E. J. Novak et R. M. Koros, *J. Catal.*, 7, 1967, p. 50-56.
(3) E. J. Novak, *J. Phys. Chem.*, 73, (11), 1969, p. 3790-3794.
(4) J. Cosyns, M. T. Chenebaux et J. Miquel, 2e *Colloque Franco-Polonais : Catalyse*, Poitiers, 1969.
(5) G. S. Levinson, *Amer. Chem. Soc.*, Chicago Meeting, 1967, p. 47-55.
(6) E. J. Bicek et C. J. Keely, *Amer. Chem. Soc.*, Chicago Meeting, 1967, p. 57-65.
(7) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Éd. Technip, Paris, 1969, p. 130 et 251.
(8) V. C. F. Holm et A. Clark, *J. Catal.*, 11, 1968, p. 305-316.

Institut Français du Pétrole,
Division Recherches chimiques de base,
1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92-Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine;
B. D. : *Laboratoire de Chimie du Solide et de Catalyse,*
Université de Louvain,
Belgique.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Estimation de l'entropie intergranulaire : application à l'aluminium.* Note (*) de MM. **Gilbert Hasson**, **Jean Le Coze** et **Pierre Lesbats**, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose une méthode d'estimation de l'entropie intergranulaire analogue à celle utilisée pour le calcul de l'entropie de formation des défauts ponctuels dans les métaux.

Cette méthode utilise les résultats d'un calcul de la structure et de l'énergie des joints de grains dans les métaux purs, décrit antérieurement. Elle fait l'hypothèse que les lacunes sont indépendantes et néglige le couplage entre vibrations atomiques dans la zone intergranulaire. Appliquée aux joints de flexion d'axe [001] et [011] dans l'aluminium, elle conduit à des valeurs de l'entropie comprises entre 0,2 et 0,3 $erg.cm^2.°K^{-1}$ pour les joints de grand angle.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques associées à un joint de grains nécessite la connaissance d'un modèle structural précis de la zone de transition intergranulaire. Le présent calcul utilise les structures et énergies de joint, déterminées par une méthode variationnelle, décrite antérieurement [(1), (2)].

L'entropie intergranulaire ΔS est définie comme la différence entre l'entropie d'un bicristal et celle d'un monocristal contenant le même nombre d'atomes (3). Elle est, comme l'énergie intergranulaire, rapportée à l'unité de surface de joint.

En première approximation, cette entropie résulte de deux contributions prépondérantes : l'une, notée ΔS_c dans ce qui suit, prend en compte la modification de l'entropie de configuration des lacunes dans le système, par rapport à l'état de référence constitué par le cristal parfait; l'autre, notée ΔS_v, traduit la modification de l'entropie de vibration des atomes du système du fait de la présence de l'interface.

Évaluation de l'entropie de configuration des lacunes. — Nous faisons les hypothèses simplificatrices suivantes :

1° La concentration en lacunes dans la zone intergranulaire reste suffisamment faible pour que l'on puisse négliger l'interaction entre ces lacunes.

2° L'entropie de formation d'une lacune dans l'interface est peu différente de ce qu'elle est dans le cristal parfait, soit pour l'aluminium (4) : $S_{fl} = 2{,}2\,k$.

Du fait de sa structure relativement désordonnée, le joint présente un certain nombre N de sites, par unité de surface, dont l'énergie est supérieure à celle d'un site du cristal parfait. L'énergie de formation d'une lacune en un tel site, E_{fl}, est donc plus faible que ce qu'elle est dans le cristal parfait E^0_{fl}.

Dans l'hypothèse où la relaxation des atomes au voisinages de la lacune est négligeable, le bilan des liaisons coupées montre que l'énergie de forma-

tion d'une lacune en un site dont l'énergie est supérieure de ε_i à celle d'un site du réseau parfait s'écrit :

$$E_{fl} = E^0_{fl} - 2\,\varepsilon_i.$$

Si n_i est le nombre de tels sites par unité de surface de joint, la concentration en lacunes et l'entropie de configuration des lacunes sur ces sites valent respectivement :

$$C_i = \exp\left(-\frac{F_{fl}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{S_{fl}}{k} - \frac{E^0_{fl}}{kT} + \frac{2\,\varepsilon_i}{kT}\right) = C_0 \exp\left(\frac{2\,\varepsilon_i}{kT}\right)$$

et

$$s_i = k \operatorname{Log} \frac{n_i\,!}{m_i\,!\,(n_i - m_i)\,!},$$

où C_0 est la concentration en lacunes du cristal parfait à la température T et m_i est égal à $n_i\,C_i$.

L'entropie intergranulaire ΔS_c s'en déduit par sommation des contributions s_i des différents types de sites, puis par soustraction de l'entropie de configuration des lacunes sur un nombre de sites du cristal parfait égal à

$$N = \sum_i n_i.$$

On obtient

$$\Delta S_c = \sum_i s_i - k \operatorname{Log} \left\{ \frac{N\,!}{n\,!}(N - n) \right\}! \qquad \text{avec} \quad n = NC_0.$$

Pour N grand, cette expression devient

$$\Delta S_c = -k \sum_i n_i (\sigma_i - \sigma_0), \qquad \text{avec} \quad \sigma_i = c_i \operatorname{Log} c_i + (1 - c_i) \operatorname{Log} (1 - c_i).$$

Le programme de calcul des structures intergranulaires d'énergie minimale fournit l'ensemble des valeurs de n_i et ε_i et permet donc le calcul direct de ΔS_c. Les valeurs obtenues pour les joints symétriques de flexion autour des axes [001] ou [011] sont de l'ordre de 0,05 erg.cm^{-2}.°K^{-1} à la température de 640°K. Elles correspondent à une concentration moyenne en lacunes dans la zone de joint voisine de 1/10. Elles diffèrent notablement de la valeur 0,29 erg.cm^{-2}.°K^{-1} proposée par ailleurs sur la base d'une concentration en lacunes de 1/3. Celle-ci nous semble excessive, même à la température de fusion; notre valeur est par contre, du fait de nos hypothèses, une limite inférieure pour ΔS_c.

Évaluation de l'entropie de vibration. — Nous supposons que les vibrations des atomes du joint sont suffisamment peu couplées pour que chaque atome puisse être considéré comme un oscillateur spatial isolé. Dans ces conditions le bicristal a la même entropie de vibration qu'un ensemble de 3 N oscillateurs indépendants. Si $\nu_1, \ldots, \nu_{3N}$ sont les fréquences propres de ces oscillateurs et ν_0 la fréquence d'Einstein du cristal parfait,

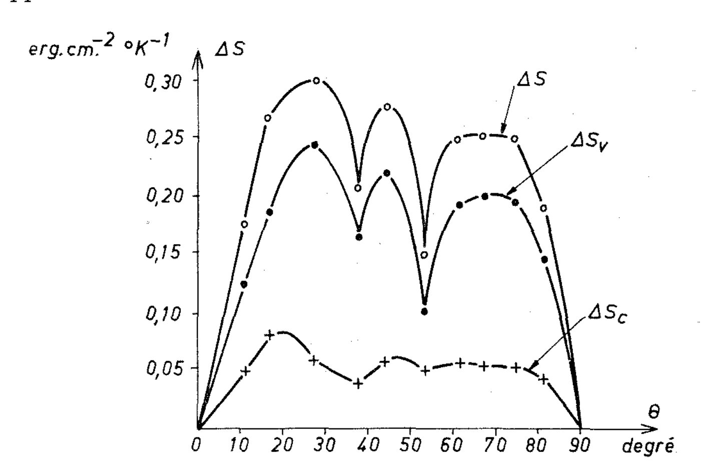
on peut montrer que

$$\Delta S_\nu = k \sum_{j=1}^{3N} \eta_j - 3\,N\,k\,\eta_0,$$

les quantités η étant de la forme

$$\eta = \frac{x\,e^x}{e^x - 1} - \text{Log}\,(e^x - 1), \qquad \text{avec} \quad x = \frac{h\nu}{kT}.$$

Les 3 N fréquences propres ν_i s'obtiennent en résolvant l'équation du mouvement de chaque atome dans le champ de forces dû à ses voisins supposés fixes.



Influence de la désorientation entre grains sur les différents termes d'entropie ΔS_c, ΔS_ν et ΔS des joints de flexion d'axe [001] dans l'aluminium, T = 640 K.

Ce calcul a été effectué dans l'approximation de forces interatomiques centrales utilisées pour le calcul des structures de joint ([2]). Il conduit à des valeurs de ΔS_ν de l'ordre de 0,20 erg.cm^{-2}.°K^{-1} pour les joints définis précédemment.

L'entropie intergranulaire totale s'en déduit; elle est voisine de 0,25 erg.cm^{-2}.°K^{-1} pour les joints d'axe [001] comme pour ceux d'axe [011]. Ses variations avec la désorientation entre cristaux, ainsi que celles de ΔS_c et ΔS_ν sont représentées sur la figure pour les joints de flexion d'axe [001] et pour une température de 640°K. Des minimums de ΔS apparaissent pour les joints dont le réseau de coïncidence est particulièrement dense. Il en résulte que les minimums de l'énergie intergranulaire à 0°K obtenus par le calcul, pour ces joints particuliers, doivent disparaître à haute température. C'est sans doute la raison pour laquelle la mesure de l'énergie

intergranulaire au voisinage du point de fusion ne permet pas de les mettre en évidence [([5]), ([6])].

En conclusion, même si l'approximation des forces interatomiques centrales est imparfaite pour les métaux, les calculs de l'énergie et de l'entropie intergranulaire effectués dans cette approximation permettent une approche quantitative des structures intergranulaires et l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne l'énergie intergranulaire ([5]).

Les valeurs de l'entropie calculée par la méthode présentée ci-dessus conduisent à un accord satisfaisant avec les estimations antérieures expérimentales ou théoriques (3,7), du moins dans le domaine de températures comprises entre 0 et 0,75 T_F (T_F étant la température de fusion). Aux températures supérieures, les hypothèses d'indépendance entre lacunes et entre vibrations atomiques doivent être réexaminées.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

([1]) G. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1048.
([2]) G. Hasson, J.-B. Guillot, B. Baroux et C. Goux, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 2, 1970, p. 551.
([3]) E. D. Hondros, *Interfaces Conference*, Melbourne, 1969, Butterworths, 1969, p. 77-83.
([4]) Y. Quéré, *Défauts ponctuels dans les métaux*, Masson et Cie, Paris, 1967, p. 35.
([5]) G. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 649.
([6]) N. A. Gjostein et F. N. Rhines, *Act. Met.*, 7, 1959, p. 319.
([7]) J.-Y. Boos, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1971.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne,*
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des traitements thermiques sur le comportement à la traction à basse température du fer de zone fondue.* Note (*) de Mme **Françoise Faudot**, M. **Jean Bigot** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La température de transition ductile-fragile du fer de haute pureté polycristallin a été déterminée par des essais de traction à température décroissante. La température de transition du métal après refroidissement lent est — 190°C, alors qu'après trempe elle est de — 122°C. La présence d'impuretés, même à de très faibles teneurs, aurait un rôle sur la fragilité du fer.

Les propriétés mécaniques du fer de zone fondue polycristallin ont été déterminées au cours d'essais de traction à différentes températures. La température de transition ductile-fragile est déduite de cette étude.

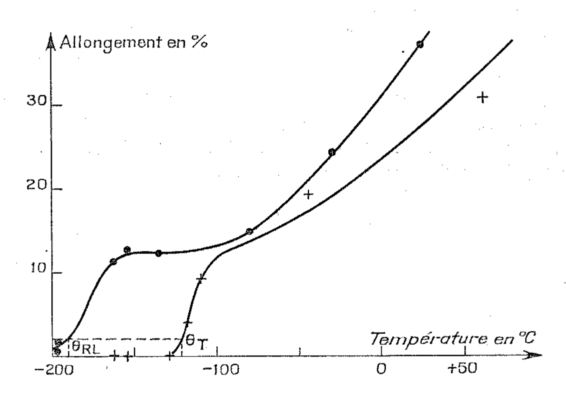


Fig. 1. — Variation des allongements maximaux en fonction de la température de l'essai de traction pour du fer de zone fondue trempé ou refroidi lentement.

Fer de zone fondue : ● Refroidi lentement; + Trempé.

Les échantillons sont obtenus par laminage au laminoir à gorges et tréfilage d'un barreau ayant subi trois cycles autour du point A_3 [1]. Les fils obtenus ont une section de 3 mm de diamètre. Après tronçonnage, ces fils serviront d'éprouvettes de traction, leur longueur utile étant de 20 mm. Ils sont recristallisés par un recuit de 1 h à 700°C sous hydrogène pur [1]. Pour permettre une comparaison ultérieure avec des échantillons nitrurés [2], les éprouvettes sont ensuite soumises à un recuit de 2 h à 590°C sous atmosphère d'azote purifié. Pour une première série d'échantillons, ce recuit est suivi d'une trempe à 0°C, dans du mercure, sous vide primaire. La seconde série est refroidie lentement dans le four.

Après ces traitements, la section des éprouvettes compte une vingtaine de grains et les teneurs en métalloïdes sont : 7.10^{-6} en carbone (3), 16.10^{-6} en azote (4), 13.10^{-6} en oxygène (5), 0,25 à $0,35.10^{-6}$ en soufre (6). Les essais de traction sont effectués sur une machine Instron à une vitesse de 4.10^{-4} s^{-1},



Fig. 2. — Rupture intergranulaire d'une éprouvette de fer de fusion de zone, tractionnée à — 154°C, après trempe. (G × 280.)

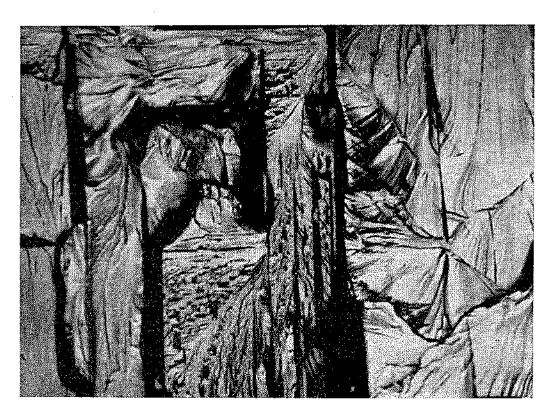


Fig. 3. — Rupture transgranulaire d'une éprouvette de fer de fusion de zone, tractionnée à — 196°C, après refroidissement lent. (G × 280.)

entre + 60 et — 196°C. Pour les températures supérieures à l'ambiante, les échantillons sont maintenus dans un bain d'huile thermostaté. Les basses températures sont obtenues par refroidissement d'un bain de fréon 12 ou 13 par de l'azote liquide circulant dans un serpentin de cuivre.

Nous avons reporté sur la figure 1 les allongements maximaux du fer de zone fondue en fonction de la température d'essai pour les deux séries d'échantillons. Sur ces courbes, nous définirons la température de transition comme celle correspondant à un allongement de 2 %.

La température de transition de fer de zone fondue trempé est de —122°C celle de ce même fer refroidi lentement est de —190°C. La température de transition ductile-fragile du fer de fusion de zone est donc très influencée par les traitements thermiques : trempe ou refroidissement lent. La variation de température de transition observée, est liée à une modification du mécanisme de la rupture. En effet, dans le domaine fragile, c'est-à-dire pour des températures d'essais inférieures à la température de transition, l'aspect de

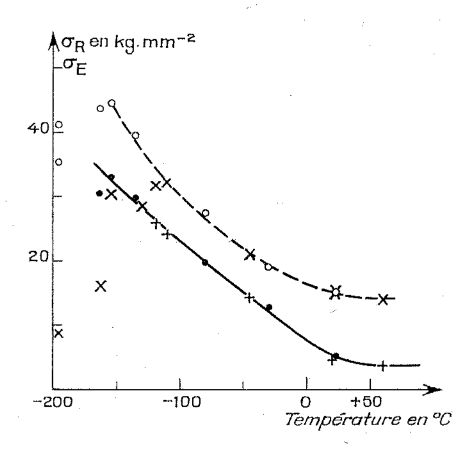


Fig. 4. — Variation de la limite élastique et de la charge maximale du fer de fusion de zone trempé ou refroidi lentement, en fonction de la température de l'essai de traction.

Fer de zone fondue :	σ_E	σ_R
Refroidi lentement........................	●	○
Trempé..................................	+	×

la rupture diffère selon le traitement thermique préalable. Après trempe (*fig.* 2), la rupture est intergranulaire. Par contre, après refroidissement lent (*fig.* 3), la rupture est transgranulaire avec l'aspect caractéristique de clivage traversant les macles.

Selon le traitement thermique, trempe ou refroidissement lent, l'état des impuretés dans le métal est différent. Dans le cas du fer de zone fondue, bien que les teneurs en impuretés soient faibles, l'écart des températures de transition est de 70°C. Ceci montre que la fragilité du fer à basse température, est très sensible à la présence et à l'état des impuretés dans le métal.

Nous avons reporté sur la figure 4 la limite élastique macroscopique σ_E et la charge maximale σ_R en fonction de la température de l'essai. Nous remarquons que les points représentatifs de la limite élastique, quel que soit le traitement thermique considéré, se placent sensiblement sur une

droite, dans un domaine de températures compris entre — 150°C et la température ambiante. A cette température, apparaît l'amorce d'un palier. Dans le cas d'un fer de haute pureté, la composante athermique et la composante thermiquement activée de la contrainte à la limite élastique [7], ne sont pas influencées par la présence d'impuretés en faible teneur, que le métal soit trempé ou refroidi lentement.

La variation de la charge maximale en fonction de la température est également la même, que le métal soit trempé ou refroidi lentement.

En conclusion, la température de transition ductile-fragile du fer de zone fondue polycristallin est très influencée par les traitements thermiques. Bien que les teneurs en impuretés soient faibles, l'écart de température de transition observé entre le métal trempé et refroidi lentement est de 70°C. Dans le domaine de température étudié, la charge à la limite élastique et la charge maximale de ce métal sont indépendantes du traitement thermique préalable.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) A. Serreau et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 173.
(2) F. Faudot et J. Bigot, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971 (à paraître).
(3) J. C. Durand, T. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.
(4) F. Faudot et J. Bigot, Colloque de Saint-Pierre-de-Chartreuse, octobre 1970 (à paraître).
(5) P. Antoniucci, J. C. Durand, B. Rondot et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1209.
(6) Ph. Albert, Numéro spécial des *Mém. scient. Rev. Métal.*, 65, 1968, p. 11.
(7) H. Conrad, *The Relation between the structure and mechanical properties of metals*, London : Her Majesty's Stationery Office, 1963, p. 479.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94-*Vitry-sur-Seine*,
Val-de-Marne.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Pics d'écrouissage dans le frottement intérieur d'un acier chargé en hydrogène.* Note (*) de MM. Élie Conophagos, Jacques Plusquellec, Pierre Azou et Paul Bastien, Membre de l'Académie.

La présence simultanée de l'hydrogène et du carbone dans un acier soumis à un vieillissement à 300 K après écrouissage, provoque le dédoublement du pic d'écrouissage produit par la présence du seul hydrogène. La cinétique de l'évolution des deux pics permet de conclure à une diffusion aisée de l'hydrogène le long des lignes de dislocations vers les points d'ancrage.

L'interaction des interstitiels et des défauts de structure dans les métaux de structure de cube à corps centré a été envisagée ces dernières années. En particulier, Gibala [1] a présenté une étude détaillée, dans le fer pur, de l'interaction hydrogène-dislocation qui a confirmé l'existence d'un pic d'écrouissage lors de l'évolution en fonction de la température du frottement intérieur mesuré à une fréquence de 80 kHz. Deux d'entre nous ont montré [2], en 1951, l'influence d'une déformation plastique post-chargement sur le frottement intérieur (12 kHz, 300 K) d'un acier extra-doux chargé en hydrogène. La présente Note a pour objet l'étude du pic d'écrouissage d'un acier (C, 0,19 %; Mn, 1,18 %; Cu, 0,15 %; Ni, 0,08 %) en fonction d'un vieillissement après écrouissage pour différents états.

I. Techniques expérimentales. — La mesure du frottement intérieur est faite à l'aide d'un appareillage automatique réalisé au laboratoire permettant l'enregistrement de Q^{-1} entre 77 et 400 K, l'amplitude maximale relative de déformation en flexion simple étant de $0,5.10^{-5}$ avec une vibration libre de fréquence comprise entre 80 et 2 000 Hz suivant la géométrie.

Les éprouvettes sont des parallélépipèdes ($1,5 \times 2,5 \times 80$ mm) présentant à une extrémité une importante surépaisseur (12 mm) afin d'assurer un encastrement correct. Elles subissent un recuit d'homogénéisation de 850°C pendant une heure sous vide.

L'écrouissage est réalisé par traction simple à la température de 300 K. Le chargement électrolytique en hydrogène (densité de courant, 1 mA/cm^2) est effectué de deux façons différentes : soit à 300 K en milieu acide (HCl, 1 N + traces CS_2), soit entre 210 et 230 K dans un eutectique HCl + H_2O. La densité de courant est suffisamment faible pour éviter tout processus irréversible en particulier le cloquage. Après chargement électrolytique les éprouvettes sont cadmiées pour prévenir le départ de l'hydrogène. Elles contiennent entre 0,7 et 5.10^{-6} d'hydrogène.

II. Écrouissage a 300 K d'un acier non chargé en hydrogène. — Après écrouissage de 8 %, on constate une augmentation craractérisée du frottement intérieur (110 Hz, 300 K). Lors d'un vieillissement à 300 K on constate simultanément :

— une diminution du frottement intérieur;

— une augmentation corrélative de la fréquence pour une géométrie donnée donc une augmentation du module d'élasticité.

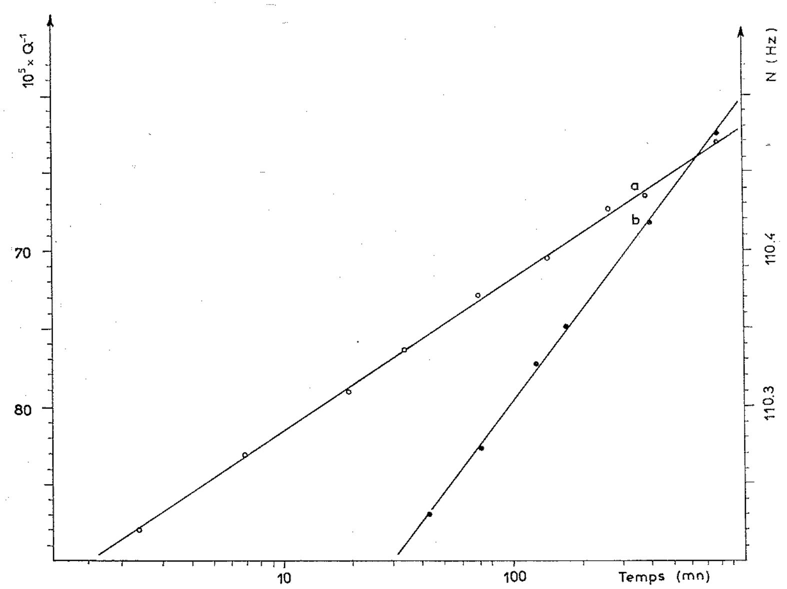


Fig. 1. — Variation du frottement intérieur (*a*) et de la fréquence (*b*) en fonction du temps, d'un échantillon d'acier écroui de 7,92 % (N = 110 Hz).

La figure 1 fait apparaître des variations linéaires en fonction du logarithme du temps. Elles sont dues ([3]) à la précipitation des interstitiels, notamment le carbone, sur les dislocations libérées par la déformation plastique. L'épinglage progressif des dislocations par les atomes de carbone conduit à des boucles libres de plus en plus courtes; il en résulte la diminution du frottement interne et l'augmentation du module d'élasticité.

III. Acier chargé a 300 K en hydrogène après écrouissage. — Le paragraphe précédent a fait ressortir l'influence d'un vieillissement à 300 K après écrouissage. Étant donné que le chargement à 300 K introduit nécessairement un vieillissement de durée équivalente, il a été envisagé successivement le comportement d'acier :

— chargé à 230 K sans vieillissement à 300 K;

— chargé à 300 K suivi d'un vieillissement de courte durée à 300 K;

— chargé à 300 K suivi d'un vieillissement de longue durée à 300 K.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans les figures 2 à 4; ils sont commentés dans la suite de la Note.

1. *Chargement à* 230 K, *vieillissement à* 77 K. — La courbe *a* de la figure 2 fait apparaître un pic d'écrouissage très large avec un maximum à 165 K. La théorie de Schoëk ([4]) explique la largeur du pic par l'existence

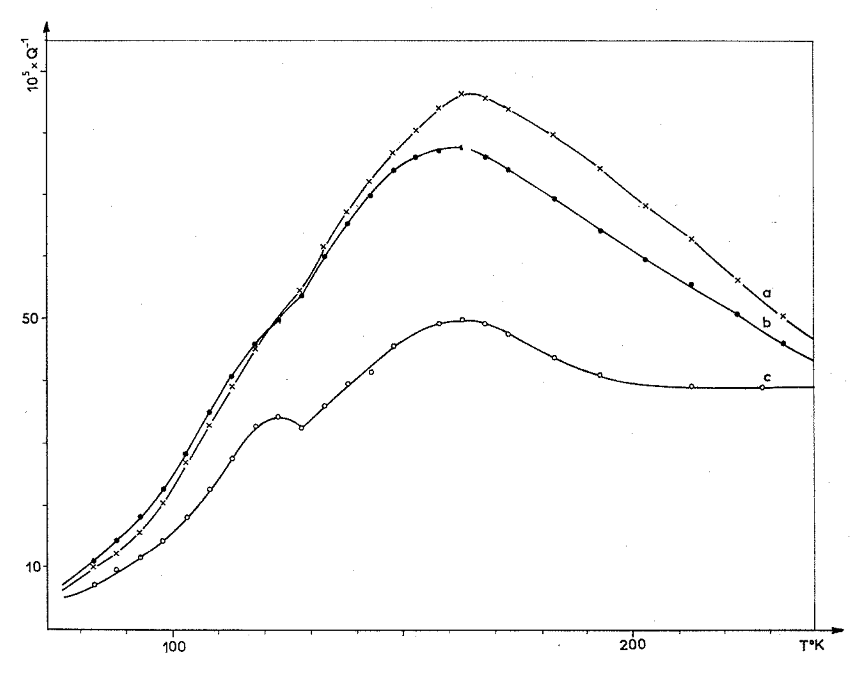


Fig. 2. — Variation du frottement intérieur en fonction de T, d'un acier chargé en hydrogène.
a. Échantillon écroui de 10 %, chargé à 230 K (N = 130 Hz);
b. Après vieillissement de (*a*) à 77 K pendant 264 h (N = 130 Hz);
c. Échantillon écroui de 9,3 % chargé à l'ambiante (N = 115 Hz).

d'une distribution $(\bar{l}, \Delta l)$ étendue des longueurs l des boucles libres des dislocations produites par l'écrouissage avant chargement. Le temps de relaxation τ est en effet de la forme

$$\tau = \mathrm{ATC}_d\, l^2 \exp\left(\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}}\right),$$

avec A, constante; C_d, concentration de l'hydrogène lié aux boucles libres des dislocations; Q, énergie d'activation molaire de diffusion de l'hydrogène dans le réseau. La largeur du pic est en relation avec la valeur de Δl et la température T_m du maximum avec celle de C_d, une décroissance de C_d implique une diminution de la valeur de T_m pour l et Δl données. La courbe *b*

de la figure 2 met ainsi en évidence une diminution de T_m donc de C_d par vieillissement de 264 h à 77 K. Il en résulte que l'on doit envisager une diffusion facile de l'hydrogène le long des boucles de dislocations vers les points d'ancrage. Il n'est pas possible en effet d'envisager à cette température une diffusion dans le réseau.

2. *Chargement* 300 K *après maintien limité à* 300 K. — La courbe *c* de la figure 2 fait apparaître un dédoublement du pic d'écrouissage après chargement à 300 K sans vieillissement ultérieur. L'un des pics reste

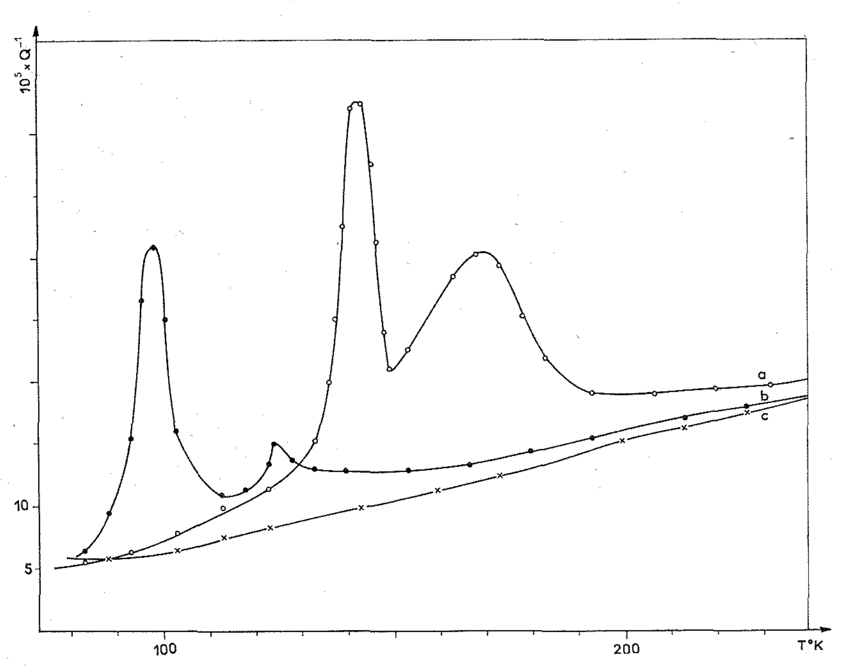


Fig. 3. — Variation du frottement intérieur en fonction de T d'un acier chargé en hydrogène.

a. Écroui 2,15 %, vieilli 30 mn à 20°C (N = 222 Hz);

b. Après vieillissement de (*a*) pendant 110 h à 77 K (N = 222 Hz);

c. Échantillon écroui de 2,15 %, non chargé (N = 140 Hz).

centré sur 170 K, valeur correspondant à celle du pic de la courbe *a* de la figure 2. Le second pic, nettement moins étendu, se situe à 125 K et peut être rapproché des inflexions constatées sur les courbes *a* et *b*. Ce phénomène est accentué lorsque est imposé un vieillissement avant chargement limité dans le temps. La courbe *a* de la figure 3 met en évidence un pic très marqué à 145 K de faible étendue satisfaisant pratiquement à la théorie de Debye. Nous pensons que l'existence de ce pic de grande intensité et de faible étendue résulte d'une précipitation ordonnée des atomes de carbone sur les boucles libres avec ancrage de ces boucles déterminant une sélec-

tion d'une valeur l_c de l. Il peut même être envisagé qu'une telle sélection $l_c < \bar{l}$ indique une précipitation du carbone sur des dislocations d'un type donné. La position du pic 145 K est bien en accord avec la théorie de Schoëk du fait de l'inégalité $l_c < \bar{l}$ par rapport au deuxième pic 165 K correspondant à $\bar{l}$.

Le vieillissement ultérieur de 110 h à 77 K entraîne (courbe *b*) un déplacement logique des deux pics vers les basses températures si l'on accepte notre hypothèse d'une diffusion facile de l'hydrogène le long des disloca-

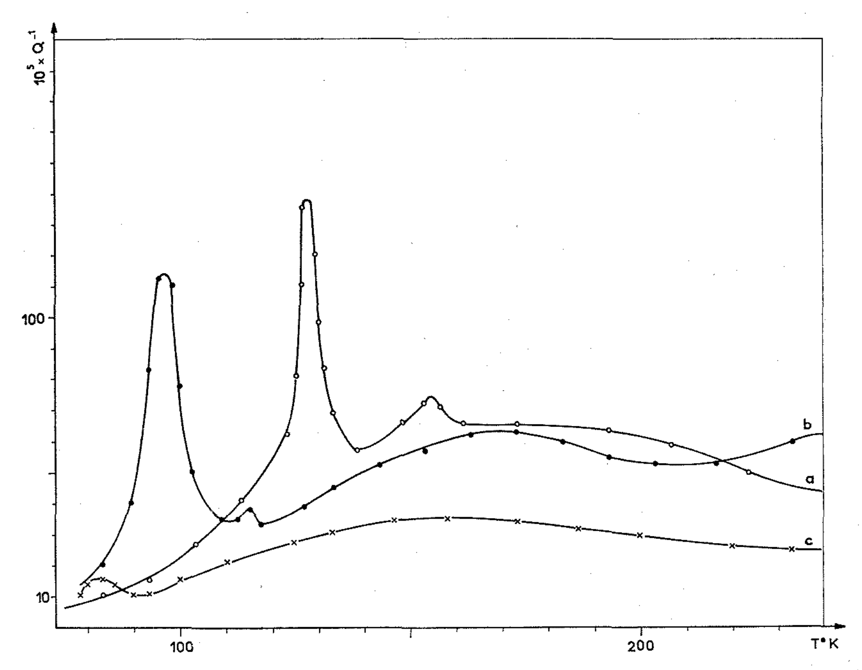


Fig. 4. — Variation de Q^{-1} en fonction de T, d'un acier chargé en hydrogène.
a. Écroui de 6,35 %, vieilli pendant 20 h (N = 222 Hz);
b. Après vieillisement de (*a*) pendant 30 h à 77 K (N = 934 Hz);
c. Après vieillisement de (*b*) pendant 24 h à l'ambiante (N = 934 Hz).

tions vers les points d'ancrage. La courbe *c* de la figure 2 est une preuve *a contrario* de la nécessité de la présence de l'hydrogène pour l'existence des pics d'écrouissage.

3. *Chargement à* 300 K *après maintien prolongé à* 300 K. — Des expériences préalables nous ont montré que pour un écrouissage de 5 %, la précipitation préalable du carbone est terminée après un maintien (18 h, 300 K). La courbe *a* de la figure 4 fait apparaître pour un chargement (2 h, 300 K) après un maintien (20 h, 300 K) deux pics dont le plus important et le moins étendu ($\Delta T = 6$ K, à mi-hauteur) correspond à 128 K.

Il est équivalent au pic 145 K décrit dans l'expérience précédente, la valeur différente de la température étant en relation avec l'écrouissage et le vieillissement de l'échantillon pendant son montage sur l'appareillage.

La diffusion aisée de l'hydrogène le long des dislocations est confirmée par la courbe *b* de la figure 4 obtenue par un vieillissement (30 h, 77 K).

De plus, la courbe *c* (*fig.* 4) met en évidence, du fait de la disparition des pics d'écrouissage, une réorganisation complète dans la localisation sur les dislocations de l'hydrogène qui abandonne les parties libres des boucles.

IV. Conclusions. — La présence de carbone dans la ferrite a pour effet de dédoubler le pic d'écrouissage de l'hydrogène à condition de laisser la possibilité, par vieillissement à 300K, au carbone de précipiter de façon ordonnée sur les dislocations libérées de leurs atmosphères par écrouissage. La cinétique de l'évolution des deux pics permet de conclure à une diffusion aisée, même à la température de 77 K, de l'hydrogène vers les points d'ancrage le long des boucles libres de dislocation. Cette diffusion aisée est accélérée lorsque les points d'ancrage sont formés par des atomes de carbone.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) R. Gibala, *Acta Met.*, 15, nº 2, 1967.
(2) P. Bastien et P. Azou, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1845.
(3) J. P. Villain, J. de Fouquet et R. Jacquesson, *Étude de l'évolution structurale des alliages par mesure du frottement intérieur.*
(4) G. Schoëck, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 617.

Institut de Physique des Métaux,
École Centrale des Arts et Manufactures,
92-Châtenay-Malabry,
Hauts-de-Seine.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Structure fibreuse des précipités produits au fond d'une trace due au frottement dans un alliage* Al-4 % Cu. Note (*) de M. **Noboru Takahashi**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a examiné, par microscopie électronique par transmission ainsi que par balayage, une couche écrouie produite par un seul passage d'un frotteur de diamant sur une surface d'alliage Al-4 % Cu trempé. On a confirmé que la structure fibreuse produite a un axe de fibre [551] s'inclinant de 82° par rapport à la normale à la surface dans la direction perpendiculaire à celle de la trace, et que les précipités θ se forment dans cette région dans les conditions de chauffage permettant de former les précipités θ′ dans une région non perturbée de cet alliage.

On a mis en solution solide un alliage Al-4 % Cu à 540°C pendant 3 h et on l'a trempé ensuite à l'eau froide. Une trace de frottement a été obtenue ensuite dans les conditions suivantes [1] : frotteur conique de diamant ayant une pointe de rayon de courbure de 13 μm et un angle du sommet de 85°, chargé de 10 g, et vitesse de frottement de 0,01-0,03 mm/s sans

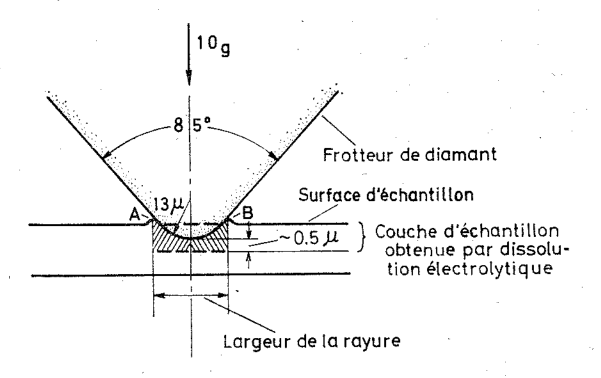


Fig. 1. — Schéma montrant la formation d'une trace par un frotteur conique de diamant.

lubrifiant dans l'air à la température ambiante (*fig.* 1). La région rayée de l'échantillon a été choisie pour l'observation électronique par transmission. L'envers de l'échantillon a été dissous jusqu'à ce qu'on arrive à une épaisseur de l'ordre de 0,5 μm. La face à étudier était protégée par une résine synthétique qui a été dissoute à la fin du polissage (*fig.* 2). L'échantillon ainsi préparé a été monté dans un microscope JEM-1000 fonctionnant sous une tension de 1000 kV.

L'aspect de la surface, sans attaque et après déformation, le long de la trace, est montré sur la figure 3, micrographie prise au microscope à balayage JEM-U 3. La largeur de la trace est d'environ 7 μm, ce qui indique que le

frottement s'effectue par la surface sphérique de la pointe du frotteur et ne s'étend pas à la partie conique latérale du frotteur, parce que la largeur AB de la trace formée par la surface spérique de la pointe ne dépasse pas 17,5 μm. On remarque beaucoup de courbes noires entassée dans la direction de frottement. La distance entre elles est de l'ordre de 300 Å et semble correspondre à la distance parcourue entre les glissements dans la courbe du frottement « stick-slip » (²). Le cristal dans cette région n'est plus monocristallin du fait de la fragmentation due à la force microscopiquement

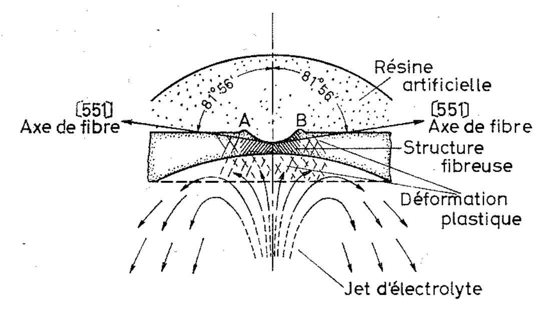


Fig. 2. — Schéma montrant la préparation d'une couche mince en microscopie électronique par transmission au moyen d'un jet électrolytique.

très concentrée malgré sa valeur microscopiquement petite (charge de 10 g appliquée sur le frotteur). L'aspect de la trace observée en microscopie électronique par transmission et le diagramme de microdiffraction correspondant sont représentés sur la figure 4. La figure 4 (*a*) montre une micrographie électronique obtenue à partir de la région au fond de la trace qui est hachurée sur la figure 1. On voit que la déformation y est très sévère dépassant l'étape III dans la déformation plastique d'un monocristal et que l'état monocristallin n'existe plus, mais que des microcristaux produits par fragmentation apparaissent. Le diagramme de microdiffraction donné sur la figure 4 (*b*) et schématisé sur la figure 5 montre une structure fibreuse dont l'axe de fibre [551] s'incline de 82° par rapport à la normale à la surface dans la direction perpendiculaire à celle de la trace (*fig.* 2). Cette structure est assez compliquée, mais elle est voisine de celle qui a l'axe [110] parallèle à la surface de l'échantillon, ce qui signifie que le glissement dans la direction perpendiculaire à celle de la trace a lieu au fond de la trace par suite de l'avancement du frotteur.

On sait que de petits globules se forment à la place des précipités θ′ le long des rayures produites par abrasion (³). Dans le cas présent, on a observé ce phénomène comme le montre la figure 6, micrographie électronique à balayage qui montre clairement la différence de précipitation entre le fond et les bords de la trace formée par le frotteur.

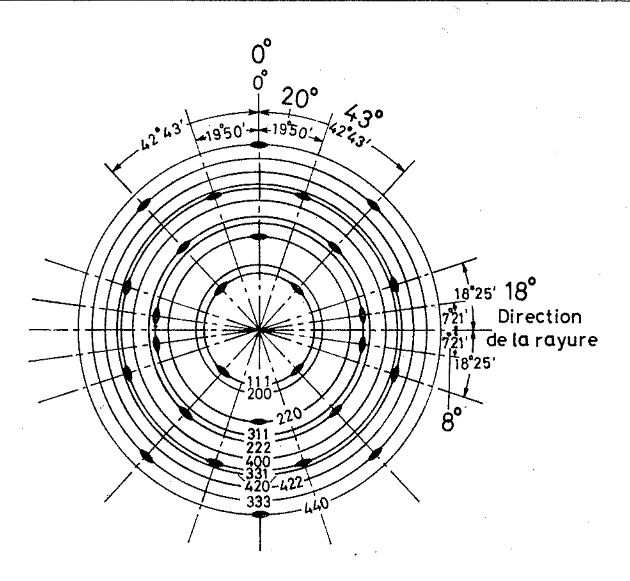


Fig. 5. — Diagramme schématique de la structure fibreuse correspondant à la figure 4 (*b*). On donne les valeurs numériques mesurées (grands chiffres) et celles calculées (petits chiffres).

Explication de la Planche

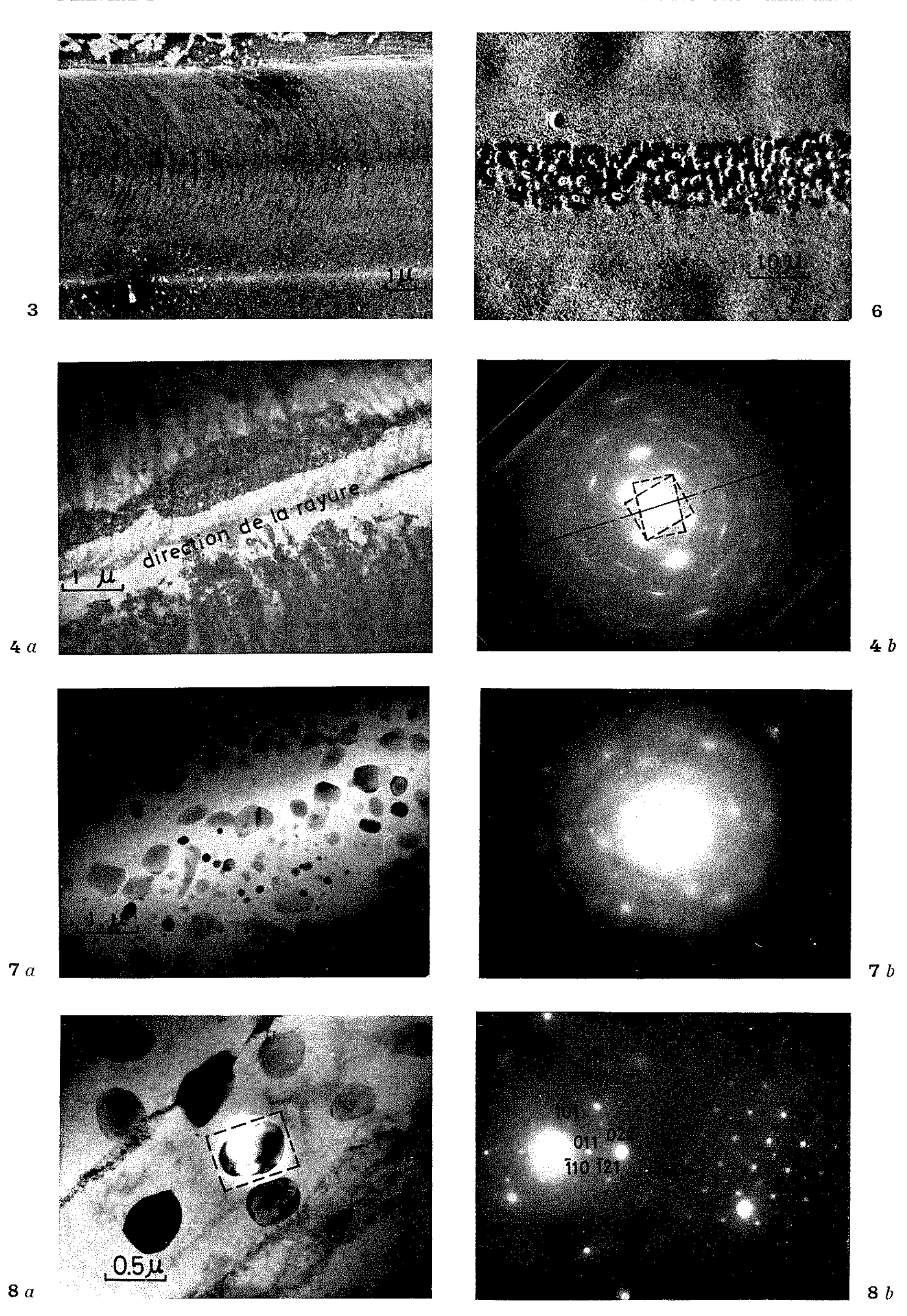
Fig. 3. — Micrographie électronique à balayage obtenue à partir d'un échantillon d'Al-4 % Cu trempé dont la surface a été rayée au moyen du frotteur montré sur la figure 1.

Fig. 4. — (*a*) Micrographie par transmission obtenue à partir de l'échantillon utilisé sur la figure 3 aminci ensuite électrolytiquement. (*b*) Diagramme de microdiffraction correspondant à la figure 4 (*a*), montrant une structure fibreuse dont l'axe est [551] s'inclinant comme le montre la figure 2. Il existe quelques taches montrant vraisemblablement la présence des micromacles comme le montrent les tirets. La ligne noire indique la direction de la trace.

Fig. 6. — Micrographie électronique à balayage obtenue à partir d'un échantillon d'Al-4 % Cu trempé et rayé, et revenu à 270°C pendant 2 h. La surface est légèrement attaquée dans une solution de NaOH 1 N.

Fig. 7. — (*a*) Micrographie électronique montrant les précipités formés le long de la trace après chauffage à l'intérieur d'un « JEM-1000 » à 350°C pendant 30 mn. La zone observée est plus épaisse que pour celle de la figure 4, afin d'éviter l'effet dû à l'épaisseur. (*b*) Diagramme de microdiffraction correspondant à la figure 7 (*a*).

Fig. 8. — (*a*) Micrographie électronique montrant quelques précipités assez grands formés au fond de la trace. (*b*) Diagramme de microdiffraction correspondant au précipité entouré d'un rectangle sur la figure 8 (*a*). Les indices de Miller correspondent à la phase θ. Les petites taches de θ observées à droite sur la figure sont dues à la diffraction multiple.



3 6 4 a 4 b 7 a 7 b 8 a 8 b

Pour mieux confirmer ce fait cristallographiquement, on a chauffé l'échantillon à l'intérieur d'un « JEM-1000 » (1000 kV), microscope qui permet d'observer des échantillons épais. La précipitation a alors lieu de la même façon qu'à l'état massif ([4]). On a obtenu, par chauffage à 350°C pendant 30 mn ([5]) de l'échantillon utilisédans le cas de lafigure 4, beaucoup de globules dont le diamètre s'étendde 0,03 à 0,1 μm avec d'autres précipités ayant une forme irrégulièrequi n'est plus sphérique (*fig.* 7). On remarque sur la figure 7 (*b*) que la matrice est devenue monocristalline par chauffage. Le diagramme de microdiffraction obtenu à partir d'un précipité assez grand pour donner lieu à de nombreuses taches (de l'ordre de 0,5 μm) montre que ces globules sont des monocristaux de θ (*fig.* 8), ce qui montre que l'abrasion accélèrela précipitation du fait de la perturbation cristallographique très importante qu'elle provoque.

Des résultats plus détaillés feront l'objet d'une autre publication ([6]).

(*) Séance du 27 octobre 1971.

([1]) Ces conditions permettent de révéler, dans l'échantillon présent, le « stick-slip » que nous avons observé dans des expériences effectuées parallèlement aux présentes.

([2]) Résultat non publié.

([3]) N. Takahashi et H. Kosuge, ATMS Special Technical Publication n° 317, 1962, p. 167.

([4]) N. Takahashi et T. Taoka, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1403.

([5]) Ces conditions permettent de former θ′ de Widmanstätten dans une région non déformée.

([6]) Ce travail a bénéficié de l'aide financière de la Société Japonaise d'Encouragement des Alliages légers qui fera publier les travaux subventionnés par elle dans son périodique.

Laboratoire de Microscopie électronique,
Université de Yamanashi,
Kôfu, Japon.

MÉTALLURGIE. — *Sur la morphologie des couches de diffusion des composés* Fe_2Al_5 *et* Fe_2B *formés à la surface du fer* α *par interaction surface métallique-phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Michel Ayel** et **Étienne Rakotomaria**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les couches des composés Fe_2Al_5 et Fe_2B qui se forment à la surface du fer α lors lors de l'action à 850°C de la phase gazeuse convenable présentent une orientation préférentielle indépendante de l'orientation cristallographique des grains du métal support. Au contact du métal de base les cristaux de ces composés sont orientés suivant l'axe | 001 | perpendiculaire à la surface du métal.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que les couches de diffusion constituées de solutions solides métalliques obtenues par interaction surface métallique-phase gazeuse à la température de 850°C croissent de façon épitaxique. Les couches de composés obtenus dans les mêmes conditions se comportent différemment. Bertaud et Blum [2] dans une étude consacrée à la morphologie des couches de composés obtenus à la surface du fer lors d'électrolyses effectuées en milieu borates ont montré que les cristaux des composés Fe_2B et FeB formés sont orientés, leur axe [001] est perpendiculaire à la surface du support. T. Heumann [3] a observé la même orientation préférentielle dans les couches du composé η Fe_2Al_5 obtenues par action de l'aluminium liquide sur la surface du fer. Ces résultats ont un caractère plus général. Nous avons étudié par interaction surface métallique-phase gazeuse la croissance des couches des composés η Fe_2Al_5 et Fe_2B.

Les échantillons de fer Armco sont polis mécaniquement puis soumis à un recuit de purification sous hydrogène (1050°C, 2 h). Le dispositif expérimental permettant d'obtenir les couches du composé η Fe_2Al_5 est fait d'une capsule cylindrique semi-étanche (longueur, 100 mm; diamètre, 26 mm) placée à l'intérieur d'un tube laboratoire en acier réfractaire, l'ensemble est maintenu sous hydrogène purifié pendant toute la durée de l'expérience. La phase gazeuse est obtenue par mise en équilibre à la température du traitement du mélange homogène des solides en poudre : aluminium 20 %, oxyde d'aluminium 80 %, chlorure d'ammonium 2 %. L'oxyde d'aluminium inerte assure la dispersion de la phase métallique. Les échantillons de fer purifié sont disposés à l'intérieur de la capsule, entourés du mélange cémentant puis portés à 850°C pendant 2 h. L'ensemble tube laboratoire-capsule est refroidi rapidement par trempe à l'eau.

La formation du composé Fe_2B est obtenue par action de la phase gazeuse BCl_3 0,5 l/h, argon 2 l/h circulant dans un réacteur en verre de silice autour de l'échantillon de fer porté à 850°C pendant 30 mn.

Les couches de composés sont décollées du support de fer par attaque acide (HNO_3 0,5 M; température, 50°C) et examinées au diffractomètre à

compteur « C. G. R. » équipé d'une anticathode de cobalt, d'un monochromateur à cristal courbe et d'un goniomètre « Berthold », montage Bragg-Brentano. La géométrie du montage Bragg-Brentano fait que seules diffractent les familles de plans (*hkl*) disposées parallèlement à la surface. En comparant les intensités des raies obtenues à partir des couches

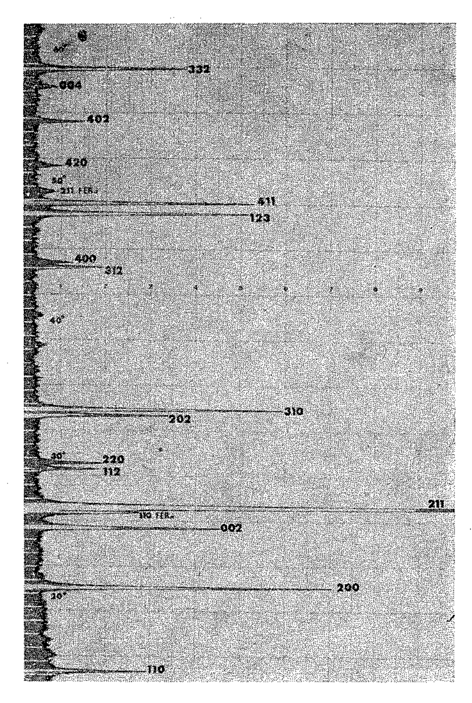


Fig. 1 *a*. — Poudre de Fe_2B, rayonnement K_{α_1} cobalt.

décollées avec celles obtenues à partir de la couche de composé réduite en poudre, on obtient des renseignements sur l'orientation de la couche de diffusion par rapport au support. Nous examinons pour chaque échantillon la surface externe et la surface interne qui était en contact avec le fer avant décollement chimique.

Résultats. — 1. *Couches du composé* Fe_2B. — L'examen d'une coupe métallographique montre que la couche du composé Fe_2B (épaisseur, 300 μ) est au contact direct du fer α. Le diagramme de diffraction obtenu sur la surface externe est analogue à celui d'une poudre du composé Fe_2B, le diagramme obtenu sur la face interne présente seulement les raies (002) et (004), leurs intensités sont très renforcées (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

2. *Couches du composé* η Fe_2Al_5. — L'examen d'une coupe micrographique montre que la couche du composé η Fe_2Al_5 (épaisseur, 350 μ)

est séparée du métal support par une couche de la solution solide α fer-aluminium (épaisseur, 15 μ). L'analyse au diffractomètre des faces externe et interne du composé détaché de la surface montre aussi que les raies (002) et (004) sont renforcées alors que les raies (*hk* 0) diminuent d'intensité et même disparaissent.

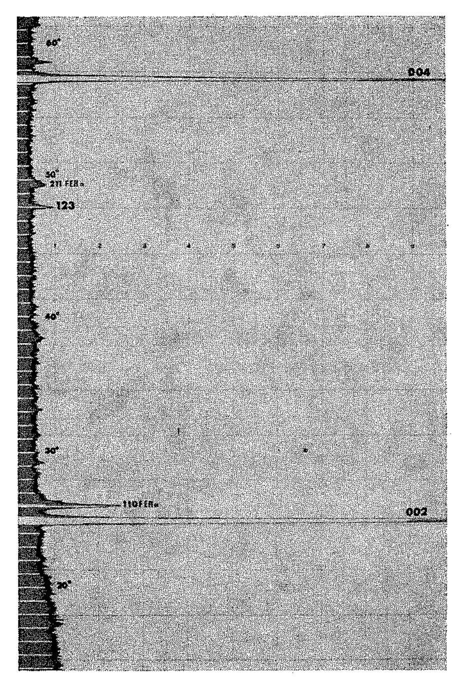


Fig. 1 *b*. — Couche massive interne de Fe_2B, rayonnement K_{α_1} cobalt.

Des diagrammes de diffraction de rayons X (raie K_{α_1} du cobalt, méthode de Dehye et Scherrer, chambre « Philips » 360 mm), obtenus à partir de la surface de minces fils cylindriques (diamètre, 0,4 mm) traités dans des conditions analogues, montrent également, quand on les compare aux diagrammes obtenus à partir du composé en poudre, un renforcement marqué des raies (002) et (004) et une diminution ou même une disparition des raies du type (*hk* 0).

Conclusions. — L'orientation préférentielle des couches des composés Fe_2Al_5 et Fe_2B observée sur les couches de diffusion obtenues en milieux métal liquide ou sels fondus a été observée également sur des couches formées par réaction en phase gazeuse. Cette orientation est indépendante de l'orientation de la surface du support et de sa forme. On peut la considérer comme due à la structure même des composés. La trop grande différence cristallographique entre les cristaux des composés Fe_2Al_5

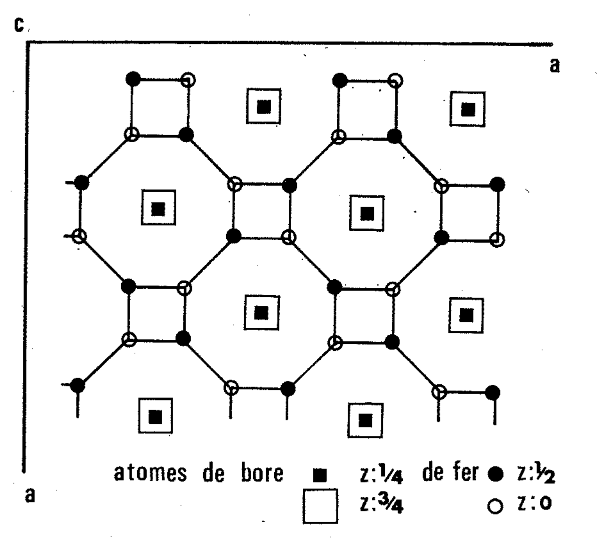


Fig. 2. — Projection de la structure de Fe_2B.

orthorhombique, groupe d'espace C *mcm*, $a = 7{,}67$ Å, $b = 6{,}40$ Å, $c = 4{,}20$ Å, Fe_2B quadratique, groupe d'espace I 4/*mcm*, $a = 5{,}11$ Å, $c = 4{,}25$ Å et les cristaux métalliques de la phase α annulent la possibilité d'une croissance épitaxique. A la température de l'expérience, au contact de la surface du fer, une possibilité existe qui assure une diffusion fortement anisotrope des atomes réagissant. Dans le cas du composé FeB, la projection de la structure sur un plan perpendiculaire à l'axe *c* montre les atomes de bore isolés dans des sites de rayon moyen 0,97 Å, rayon nettement supérieur au rayon atomique du bore 0,87 Å (*fig.* 2). Dans le cas du composé Fe_2Al_5, l'étude détaillée de sa structure [3] montre l'existence de lacunes d'atomes d'aluminium disposés le long de l'axe | 001 |, ce qui favorise une diffusion très rapide des atomes d'aluminium suivant cette direction.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) G. Monnier, S. Audisio et E. Rakotomaria, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 929.
(2) F. Bertaud et P. Blum, *Comptes rendus*, 232, série C, 1951, p. 1566.
(3) T. Heumann et S. Dittrich, *Zeit. Metallkunde*, 50, n° 10, 1959, p. 617.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 906, *Tananarive,*
Madagascar
et *Laboratoire de Chimie et Science*
des Matériaux,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

PHYSICOCHIMIE DES MÉTAUX. — *Évolution des processus métallurgiques considérée à la lumière de la théorie des potentiels thermodynamiques.* Note (*) de M. **Aleksander Krupkowski**, présentée par M. Paul Bastien.

On a développé dans le travail la théorie des potentiels thermodynamiques appliquée aux réactions survenant dans des processus métallurgiques. La théorie est fondée sur l'hypothèse que le potentiel thermodynamique d'oxygène à la température T = 298 K est nul. Partant de ce concept on peut calculer la variation du potentiel d'un métal quelconque à température donnée lors du passage de celui-ci en oxyde. On a présenté l'adaptation de la théorie des potentiels à l'interprétation du processus de décarburation ayant lieu dans le procédé au convertisseur au cours de l'affinage de la fonte.

Les processus métallurgiques et surtout ceux d'entre eux qui surviennent dans des solutions liquides de métaux se laissent facilement interpréter au moyen des potentiels thermodynamiques introduits par Gibbs. Considérons à titre d'exemple la réaction d'oxydation d'un des constituants — du métal pur M :

$$\text{(1)}\qquad M + \frac{n}{4}\,O_2 = \frac{1}{p}\,M_p\,O_q \quad (\Delta G_1^0),$$

où ΔG_1^0 dénote la variation du potentiel thermodynamique standard de la réaction, n correspond à la valence du métal, c'est-à-dire $n = 2\,q/p$.

Si le processus se déroule à la température T = 298 K, tenant compte de (1) on reçoit les équations suivantes :

$$\text{(2)}\qquad \mu^0_{M\,298} + \frac{n}{4}\,\mu^0_{O_2\,298} = \frac{1}{p}\,\mu^0_{M_p\,O_q\,298} - \Delta G^0_{1\,298},$$

$$\text{(3)}\qquad \mu^0_{M\,298} - \frac{1}{p}\,\mu^0_{M_p\,O_q\,298} = -\frac{n}{4}\,\mu^0_{O_2\,298} - \Delta G^0_{1\,298}.$$

Posons ensuite que c'est l'oxygène qui à la température de 298 K constitue l'état de référence pour tous les constituants de la solution, ce qui s'exprime par la formule $\mu^0_{O_2\,298} = 0$. Une telle thèse nous permet de déterminer les valeurs du potentiel standard d'oxygène $\mu^0_{O_2\,T}$ à une température voulue à partir des relations connues [(1), (2)].

Lorsque le processus d'oxydation du métal M se poursuit à une température élevée T, la formule (3) prend la forme

$$\text{(4)}\qquad \mu^0_{M\,T} - \frac{1}{p}\,\mu^0_{M_p\,O_q\,T} = -\frac{n}{4}\,\mu^0_{O_2\,T} - \Delta G^0_{1\,T}.$$

Désignons la différence des potentiels $\mu^0_{\mathrm{M\,T}} - 1/p\, \mu^0_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}}$ par $\mu^0_{\mathrm{M(M}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}}$ que nous appellerons « potentiel thermodynamique d'oxyde du métal »; cette grandeur exprime l'énergie de transformation en oxyde du métal donné.

Si le métal et son oxyde passent en solution, leurs potentiels varient de la manière suivante :

(5) $$\overline{\mu}_{\mathrm{M\,T}} = \mu^0_{\mathrm{M\,T}} + \mathrm{RT} \ln a_{\mathrm{M\,T}},$$

(6) $$\overline{\mu}_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}} = \mu^0_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}} + \mathrm{RT} \ln a_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}},$$

où $\overline{\mu}_{\mathrm{M\,T}}$ et $\overline{\mu}_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}}$ dénotent respectivement les potentiels du métals et de l'oxyde en solution, $a_{\mathrm{M\,T}}$ et $a_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}}$ expriment les activités des constituants dans ladite solution.

Tenant compte de (5) et (6) après transformation de (4) on arrive à

(7) $$\overline{\mu}_{\mathrm{M\,T}} - \overline{\mu}_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}} = -\frac{n}{4}\mu^0_{\mathrm{O}_2\mathrm{T}} - \Delta\mathrm{G}^0_{1\,\mathrm{T}} + \mathrm{RT}\ln a_{\mathrm{M\,T}} - \mathrm{RT}\ln a_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}}.$$

Désignons la différence des potentiels $\overline{\mu}_{\mathrm{M\,T}} - \overline{\mu}_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}}$ par $\overline{\mu}_{\mathrm{M(M}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}}$, ce qui nous permet d'obtenir de (7) :

(8) $$\overline{\mu}_{\mathrm{M(M}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}} = -\frac{n}{4}\mu^0_{\mathrm{O}_2\mathrm{T}} - \Delta\mathrm{G}^0_{1\,\mathrm{T}} + \mathrm{RT}\ln a_{\mathrm{M\,T}} - \mathrm{RT}\ln a_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_q\mathrm{T}}.$$

Considérons maintenant la réaction d'oxydation du deuxième constituant de la solution, notamment de l'élément, en le désignant par le symboleN. Analogiquement à (8) on arrive à la formule

(9) $$\overline{\mu}_{\mathrm{N(N}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}} = -\frac{n}{4}\mu^0_{\mathrm{O}_2\mathrm{T}} - \Delta\mathrm{G}^0_{2\,\mathrm{T}} + \mathrm{RT}\ln a_{\mathrm{N\,T}} - \mathrm{RT}\ln a_{\mathrm{N(N}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}}.$$

Dans les conditions d'équilibre on a donc

(10) $$\overline{\mu}_{\mathrm{M(M}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}} = \overline{\mu}_{\mathrm{N(N}_p\mathrm{O}_q)\mathrm{T}}.$$

En y reportant (8) et (9) on déduit de (10) après transformation :

(11) $$\Delta\mathrm{G}^0_{1\,\mathrm{T}} - \Delta\mathrm{G}^0_{2\,\mathrm{T}} = \mathrm{RT}\ln \frac{a_{\mathrm{M}}\, a^{\frac{1}{p}}_{\mathrm{N}_p\mathrm{O}_q}}{a^{\frac{1}{p}}_{\mathrm{M}_p\mathrm{O}_2}\, a_{\mathrm{N}}}.$$

La relation (11) définit l'état d'équilibre en solution correspondant à la réaction

(12) $$\mathrm{N} + \frac{1}{p}\mathrm{M}_p\,\mathrm{O}_q = \mathrm{M} + \frac{1}{p}\mathrm{N}_p\,\mathrm{O}_q - \Delta\mathrm{G}^0_{1\,\mathrm{T}} + \Delta\mathrm{G}^0_{2\,\mathrm{T}}.$$

Un écart par rapport à l'état d'équilibre se traduisant par la différence

(13) $$\bar{\mu}_{N(M)} = \bar{\mu}_{N(N_p O_q)} - \bar{\mu}_{M(M_p O_q)}$$

peut être considéré comme l'indice de la vitesse du processus d'oxydation.

Envisageons par la suite l'évolution du processus de décarburation dans une solution liquide Fe-C lors du convertissage à la température de 1873K. Dans ces conditions se produit la réaction

(14) $$C_L + Fe_{0,95}O = CO + 0,95\,Fe.$$

Conformément à notre hypothèse précédente on peut décomposer la réaction (14) en

(15) $$C_L + \frac{1}{2}O_2 = CO \quad (\Delta G^0_{C(CO)1873}),$$

(16) $$0,95\,Fe_L + \frac{1}{2}O_2 = Fe_{0,95}O \quad (\Delta G^0_{Fe(Fe_{0,95}O)1873}).$$

Considérons premièrement (15). Analogiquement à (8) il est

(17) $$\bar{\mu}_{C(CO)1873} = -\frac{1}{2}\mu^0_{O_2 1873} - \Delta G^0_{C(CO)1873} + RT \ln a_{C\,1873} - RT \ln P_{CO}.$$

Comme le processus de décarburation se déroule dans la solution Fe+C sous une pression de 1 atm, il s'ensuit $P_{CO} = 1$; $RT \ln P_{CO} = 0$. De plus, tenant compte de [2] et [3] nous trouvons

$$\Delta G^0_{Fe(Fe_{0,95}O)1873} = -35,13\ \text{kcal.mol}^{-1}$$

et

(18) $$RT \ln a_{C\,1873} = -4\,548.4,574\,(1 - N_C)^{1,80} + 4,574.1873\,\lg N_C.$$

Vu cela, (17) prend la forme

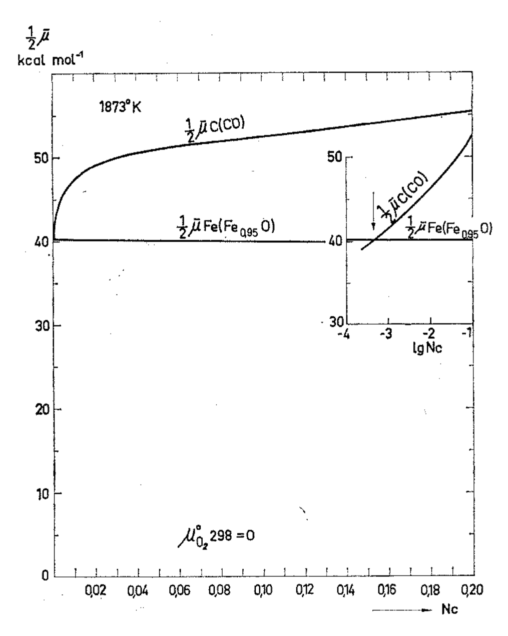
(19) $$\bar{\mu}_{C(CO)1873} = -\frac{1}{2}\mu^0_{O_2 1873} - \Delta G^0_{C(CO)1873} + RT \ln a_{C\,1873}.$$

A partir de [2] et [3] on évalue aussi d'autres grandeurs :

(20) $$\begin{cases} \mu^0_{O_2 1873} = -91,55\ \text{kcal.mol}^{-1}, \qquad \Delta G^0_{C(CO)1873} = -85,23\ \text{kcal.mol}^{-1}, \\ RT \ln a_{C\,1973} = -4\,548.4,574\,(1 - N_C)^{1,80} + 4,574.1873\,\lg N_C. \end{cases}$$

Ainsi en utilisant ces valeurs il est possible de calculer l'isotherme $\bar{\mu}_{C(CO)1873}$ suivant la teneur en carbone, c'est-à-dire suivant N_C.

Pour la teneur en carbone dans le bain égale à $N_C = 0\text{-}0{,}2$ le potentiel $\bar{\mu}_{Fe(Fe_{0,95}O)1873}$ varie dans l'intervalle de 80,91-79,31 kcal.mole^{-1}, ce qui a été pris en considération dans la figure.



Évolution du processus de décarburation
lors de l'affinage de la fonte au convertisseur LD.

Le diagramme donne la variation des fonctions $\bar{\mu}^{1}_{C(CO)}$ et $\bar{\mu}_{Fe(Fe_{0,95}O)}$ suivant la teneur en carbone dans le bain. Il nous fournit en même temps une notion de l'évolution du processus de décarburation dans le bain de Fe-C en permettant également une détermination de la teneur limite en carbone correspondant au point d'intersection de deux courbes. Celui-ci se rapporte à la valeur de N = 0,00035 qui est proche de la valeur trouvée par Elliott.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) A. Krupkowski, *Revue de Métallurgie*, 59, 1962, p. 34.
(2) J. F. Elliott et M. Gleiser, *Thermochemistry for Steelmaking*, London, 1960.
(3) A. Krupkowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Sér. Sci. Techn., 10, 1062, p. 37.
(4) J. F. Elliott, *The Physical Chemistry of Steelmaking*, London, 1958.

Institut
de Recherches Métallurgiques
de l'Académie Polonaise,
des Sciences,
25, rue Reymonta, Kraków,
Pologne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le rôle des composés dialdéhydiques dans la réticulation des esters d'acides aliphatiques lourds insaturés au cours de leur autoxypolymérisation.* Note (*) de MM. **Jean Petit, René Clément** et **Hervé Le Blanc**, transmise par M. Georges Champetier.

L'addition d'un dialdéhyde arylaliphatique provoque la réticulation d'huiles non siccatives, telles que l'huile d'amandes, au cours de la réaction d'autoxydation. L'étude de ce phénomène a permis de préciser le rôle des dérivés dialdéhydiques dans l'autoxypolymérisation des huiles siccatives. En premier lieu intervient la formation de monoesters d'α-glycols, par action sur les doubles liaisons des peracides issus des aldéhydes. En plus de ce phénomène déjà connu, une réaction d'estérification des fonctions alcooliques ainsi créées intervient aussi pour créer un réseau de type polyester.

Dans un travail analytique, R. Poisson ([1]) a proposé un mécanisme de pontage entre molécules de triglycérides naturels polyinsaturés (huiles siccatives). Ce mécanisme repose sur la possibilité d'une réaction analogue, quant à ses résultats, à celle décrite par Prilejaeff ([2]) : action d'un peracide sur une double liaison pour donner un monoester d'α-glycol. Dans le cas des huiles naturelles, ces peracides ne pouvant être que des produits de dégradation oxydante, auraient les précurseurs suivants : triesters insaturés, peroxydes primaires, produits aldéhydiques de scission et enfin peracides.

Il est bien évident que la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble ne peut se produire qu'en présence d'unités structurales comportant au moins deux fonctions peracides, issues elles-mêmes, de la peroxydation d'un composé dialdéhydique.

En vue de vérifier un tel mécanisme, l'un de nous ([3]) a réalisé et décrit la synthèse d'ω-dialdéhydes bis-éthyléniques, bis-α-substitués, qui ont été utilisés au cours de ce travail.

Aspect qualitatif de la réaction. — Il y avait lieu, avant toute autre expérience, de contrôler le bien-fondé de l'hypothèse proposée. Si le mécanisme est valable, l'adjonction volontaire de dialdéhyde à un triglycéride, incapable de donner un réseau tridimensionnel par le jeu habituel des seules réactions d'autoxypolymérisation, doit provoquer dans les mêmes conditions un passage du milieu de l'état liquide à l'état solide.

Pour limiter au maximum les réactions annexes de formation éventuelle d'aldéhydes de scission, le triglycéride naturel choisi a été l'huile d'amandes douces, retenue par suite de sa faible teneur en radicaux linoléiques, très facilement autoxydables. Cette huile est effectivement reconnue comme le type même des huiles non siccatives.

L'huile seule, ou en mélange avec un dialdéhyde a été soumise à l'action de l'oxygène atmosphérique dans les conditions expérimentales suivantes :

L'huile, ou le mélange, additionné d'éthyl-2 hexanoate de cobalt (0,1 % en poids compté en Co métal) est déposé dans une boîte de Petri sans couvercle, maintenue horizontalement, sur une épaisseur de 0,3 à 0,5 mm, puis abandonnée à la température ambiante ou dans une étuve ventilée.

Pendant 1000 h d'exposition aux températures de 20, 50 et 80°C, les quantités de corps insolubles dans l'acétone sont respectivement de 0, 8 et 15 % s'il s'agit d'huile d'amandes seule.

Dans le cas d'huile de soja, les quantités obtenues sont 40, 60 et 80 %.

Enfin le mélange d'huile d'amandes (77 % en poids) et de benzène 1.4-di (méthyl-2 propène-2 al) laisse des résidus insolubles de 0, 50 et 77 %.

De plus, dans ce dernier cas, l'aspect physique du produit brut est très différent; il s'agit d'une substance dure et non collante tandis que l'huile seule ne fournit qu'un liquide visqueux.

Des réactions de pontage, résultant de l'autoxydation couplée, sont donc intervenues, car il est possible de mettre en évidence, dans le spectre infrarouge des composés insolubles dans l'acétone, la présence des bandes caractéristiques du noyau aromatique.

Ces observations purement qualitatives ne constituent en fait qu'une *présomption* dont la certitude ne peut être apportée que par des expériences sur des corps purs.

Recherche des structures. — La suite de ce travail a été poursuivie en opérant sur l'oxydation couplée de l'oléate de méthyle pur et du dialdéhyde mentionné plus haut, dans les conditions suivantes :

Rapport pondéral	$\frac{\text{dialdéhyde}}{\text{oléate}} = \frac{3}{10}$
Température (°C)	50
Durée d'oxydation (h)	350

Le produit brut, entièrement soluble dans l'acétone a été soumis à un premier fractionnement par solvants sélectifs dans l'ordre : hexane, benzène, acétone.

Le liquide extrait par l'hexane ne présente pas dans son spectre infrarouge de bandes caractéristiques du noyau aromatique.

Le benzène extrait ensuite un liquide brun visqueux, qui a été soumis à un fractionnement par chromatographie sur colonne d'alumine.

Seul l'éluat benzénique présente une composition élémentaire satisfaisante; les éluats ultérieurs par solvants plus polaires conduisent à des fractions fortement oxydées ainsi que le prouvent les faibles teneurs en carbone. Quant à la dernière fraction, totalement soluble dans l'acétone, son analyse prouve qu'il s'agit encore de corps fortement dégradés.

Les caractéristiques principales de l'éluat benzénique sont les suivantes :

Indice d'acide : 46;

Indice de saponification : 404;

Masse moléculaire (dist. isopieztique) : 1350.

Spectre d'absorption infrarouge :

Bandes aromatiques à 1510, 1570 et 1610 cm^{-1};

Bandes aliphatiques à 2 800-2 900 cm^{-1};

Bandes ester à 1755-1750 et 1180 et 1200 cm^{-1}.

Analyse élémentaire (%) : C 66,8; H 8,58.

Ces propriétés sont très éloignées de celles de chacun des constituants pris séparément et il s'agit d'un produit de condensation.

En envisageant la condensation entre une molécule de diperacide et deux molécules d'oléate de méthyle correspondant à la réaction de pontage la plus simple, les données théoriques sur un tel corps ne sont pas du tout en accord avec les chiffres expérimentaux ($M_{th} = 870$, $IS_{th} = 283$).

Au contraire, la condensation entre trois molécules de diperacide et deux molécules d'oléate de méthyle aboutit à un corps dont les constantes sont très voisines de celui isolé, principalement par sa masse moléculaire : 1320 et par son indice de saponification : 415.

La structure suivante peut être proposée :

```
                        CH3                   CH3
                        |                     |
                       (CH2)7                (CH2)7
                        |                     |
HOOC—R—COO—CH                     CH—OCO—R—COOH
                        |                     |
                        CH—OCO—R—COO—CH
                        |                     |
                       (CH2)7                (CH2)7
                        |                     |
                        COOCH3                COOCH3

        R = —C=CH—C6H4—CH=C—
              |               |
              CH3             CH3
```

L'acide dihydroxy-9.10 stéarique a pu être identifié dans les produits de saponification ménagée de ce corps, ainsi qu'un diacide contenant le cycle aromatique.

Les mêmes expériences faites avec le linoléate de méthyle pur ont permis d'isoler de la même manière une fraction comportant dans sa structure trois unités linoléates et quatre unités diacides, la concordance expérimentale est encore meilleure qu'avec l'oléate.

En conclusion, lors de l'oxydation couplée d'un ester d'acide aliphatique lourd insaturé et d'un dialdéhyde, en dehors de multiples produits de scission oxydante mal définis, il est possible de mettre en évidence des oligocondensats de la classe des polyesters.

Le dialdéhyde prend une part active à cette réaction, après transformation en peracide. La réaction primaire serait donc bien celle du peracide sur une double liaison pour conduire à la formation d'un monoester d'α-glycol. Mais elle est indiscutablement suivie d'une réaction classique d'estérification de la fonction alcoolique libre pour former le début d'un réseau de polyester.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) R. Poisson, *Thèse*, Paris, 1970.
(2) N. Prilejaeff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1924, p. 687.
(3) H. Le Blanc, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 226.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée,
C. N. R. S.,
rue Henry-Dunant, 94-*Thiais,*
Val-de-Marne.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude par résonance magnétique protonique des métasilicates de sodium nonahydraté et pentahydraté pulvérulents.* Note (*) de M. **Édouard Freund** et Mme **Claudine Dorémieux-Morin**, présentée par M. Jean Lecomte.

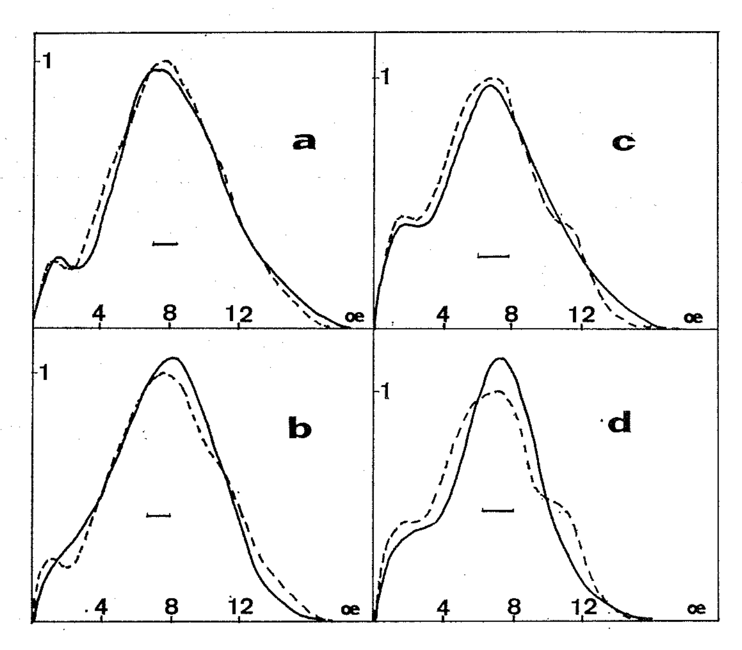
Les spectres calculés en supposant uniquement l'existence de groupes OH et H_2O ne concordent avec les résultats expérimentaux que si les OH sont en proportion nettement inférieure à celle de la formule $Na_2(SiO_2(OH)_2).(n-1)H_2O$ ($n = 9$ ou 5). Une description correspondant à la formule $Na_2(H_3O)_2SiO_4.(n-3)H_2O$ peut être envisagée. Cependant les résultats tendent à confirmer l'existence, déjà signalée, d'une « distribution statistique » des atomes H dans le réseau.

La nature de l'eau d'hydratation des métasilicates de sodium Na_2SiO_3, nH_2O avec $n = 5, 6, 8, 9$ a fait l'objet de nombreuses études. Thilo et Miedreich [1], à partir de l'hydrolyse de ces composés en présence de méthanol, ont proposé la formule générale suivante : $Na_2(H_2SiO_4)$, $(n-1)H_2O$; ces hydrates seraient donc des dihydrogénomonosilicates. Leur structure de monosilicates a été confirmée d'abord par la « méthode au molybdate » [2] ($n = 5$ et 9), puis par des analyses cristallographiques [3] ($n = 5$), [4] ($n = 6$), [5] ($n = 9$), qui n'ont pas permis de préciser complètement la position des atomes d'hydrogène; cependant l'existence de deux types de liaison Si—O dans les tétraèdres SiO_4, l'une courte (1,60 Å), l'autre longue (1,70 Å) a conduit les auteurs à postuler l'existence de groupements du type $SiO_2(OH)_2^{2-}$ dans le cas du nonahydrate et du pentahydrate, et de groupements intermédiaires entre $SiO_2(OH)_2^{2-}$ et $SiO(OH)_3^{-}$ pour l'hexahydrate; pour ces trois structures les auteurs envisagent une distribution statistique des atomes d'hydrogène entre les diverses positions possibles.

L'existence de liaisons Si—OH a été nettement mise en évidence par spectroscopie infrarouge [6], méthode qui ne fournit pas des données quantitatives. La RMN large bande a été également utilisée dans le cas du nonahydrate [7]. D'après cette étude, sur les 9 molécules d'eau engagées dans la structure, seule 0,25 H_2O se trouverait sous la forme d'OH. Malheureusement cette quantité a été déterminée non pas sur le composé de départ, mais sur divers produits de déshydratation par chauffage sous vide et aucune indication n'a été donnée sur la méthode utilisée pour évaluer les quantités relatives des diverses espèces de protons.

Pour préciser et étendre ces derniers résultats, nous avons effectué de nouvelles mesures par la technique de RMN large bande, portant, d'une part, sur le nonahydrate, d'autre part, sur le pentahydrate. L'appareillage, ainsi que les méthodes d'exploitation et d'interprétation des spectres ont déjà été partiellement décrits antérieurement [8]. Les calculs

concernant H_3O^+ ont été effectués à partir des travaux de Andrew et Bersohn (9) et de Richard et Smith (10). Les produits utilisés sont le nonahydrate « Baker » (Baker Analysed Reagent, lot nº A 3706) et le pentahydrate « Serlabo », dont la seule impureté notable est le fer (moins de 0,2 % en poids). A 300°K, les spectres du nonahydrate et du pentahydrate présentent chacun trois composantes ; la première, lorentzienne, a pour largeur respec-



Tracé de la moitié des dérivées d'absorption à 83°K (en trait plein, calculées; en traits discontinus, expérimentales) pour les composés suivants : *a* nonahydrate, modèle à 0,13 (OH) et 8,87 (H_2O); *b.* nonahydrate, modèle à 2 (H_3O) et 6 (H_2O); *c.* pentahydrate, modèle à 0,2 (OH) et 4,8 (H_2O); *d.* pentahydrate, modèle à 2 (H_3O) et 2 (H_2O). Les unités portées en ordonnées sont arbitraires; les amplitudes de modulation utilisées pour l'enregistrement des courbes expérimentales sont représentées par un segment de droite.

tivement 0,06 et 0,14 Oe; dans les conditions d'observation propres aux autres composantes, la deuxième, très faible, est partiellement masquée par la précédente déformée; la troisième est nettement plus large, respectivement 14,6 et 14,1 Oe. A 83°K, on observe seulement les deux dernières composantes, la largeur de la seconde étant 2,7 Oe pour le nonahydrate et 3,4 Oe pour le pentahydrate (*fig.*).

Interprétation des spectres. — D'après la formule proposée par Thilo (1), on devrait trouver une molécule d'eau fixée sous forme de groupes OH, les autres sous forme d'eau de cristallisation. En fait, si l'on cherche à interpréter les spectres de basse température, en ne faisant

intervenir que l'eau de cristallisation et des OH — ceux-ci correspondant au signal étroit — on obtient un accord satisfaisant en postulant seulement 0,1 et 0,2 H_2O sous forme de OH, pour les nonahydrate et pentahydrate respectivement (*fig.*, *a* et *c* et tableau). Nos résultats ne confirment donc pas l'hypothèse de Thilo. De plus, des expériences réalisées à température ambiante mettent en évidence des protons mobiles, correspondant à 0,30 H_2O (nonahydrate), et 0,03 H_2O (pentahydrate), non prévus par la formule théorique.

TABLEAU

	Nombre de moles d'eau rapporté à 1 mole Na_2SiO_3				Paramètres descriptifs des spectres [8]					
					$\frac{\beta}{\alpha}$	R (Å)	X (Å)	$\frac{\beta}{\alpha}$	R (Å)	X (Å)
T (°K)	total	(H_2O)	(OH)	mobile	pour (H_2O)			pour (OH)		
83.....	9	8,87	0,13	–	0,52	1,55	1,93	1	2,87	2,87
300.....	9	8,60	0,10	0,30 (*)	0,52	1,55	1,93	1	2,87	2,87
83.....	5	4,8	0,2	–	0,46	1,58	2,04	1	2,65	2,65
	total	(H_2O)	(H_3O)		pour (H_2O)			pour (H_3O)		
83.....	9	6	3	–	0,52	1,60	1,99	0,50	1,72	2,17
83.....	5	2	3	–	0,69	1,65	1,87	0,63	1,85	2,16

(*) La quantité relative d'eau interstitielle a été calculée en utilisant le coefficient α' explicité par Petrakis [12] pour une courbe d'absorption lorentzienne et des coefficients α' que nous avons déterminés expérimentalement pour les courbes de Pedersen [11] de différentes valeurs de β/α.

Une autre représentation *a priori* envisageable fait intervenir des H_3O^+ : Na_2SiO_3, $nH_2O = Na_2SiO_4\,(H_3O)_2$, $(n-3)\,H_2O$. En respectant les proportions des différents protons indiqués par la formule précédente, l'accord obtenu lors de la description des spectres de basse température est assez bon pour le nonahydrate (*fig.*, *b* et tableau), mais mauvais pour le pentahydrate (*fig.*, *d*).

En conclusion, il paraît douteux qu'aucune des deux formules en présence traduise de manière exacte la distribution réelle des protons; en particulier, il faut considérer la formule $Na_2(H_2SiO_4)$, $(n-1)\,H_2O$ uniquement comme une représentation de la stœchiométrie globale. L'hypothèse de Jamieson et Dent Glasser [5], relative à une distribution statistique des atomes H, nous paraît mieux correspondre à la réalité; une partie des protons se trouverait délocalisée et ne pourrait être attribuée — dans le cadre d'une structure ordonnée à longue distance — à aucun groupement SiO_4^{4-}, ni à aucune molécule d'eau déterminée. Les auteurs précédents envisagent même que certaines molécules d'eau puissent acquérir entre

elles des caractères de H_3O^+ et de OH^-; alors il n'existerait plus de petits motifs de protons identifiables comme tels. Cette hypothèse est en accord qualitatif avec l'importance excessive des paramètres d'élargissement, que nous avons dû appliquer aux spectres théoriques des motifs supposés isolés, afin de décrire les spectres expérimentaux.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) E. Thilo et W. Miedreich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 267, 1951, p. 76.
(2) E. Thilo, W. Wieker et H. Stade, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 340, 1965, p. 261.
(3) K. H. Jost et W. Hilmer, *Acta Crystallogr.*, 21, 1966, p. 583.
(4) P. B. Jamieson et L. S. Dent Glasser, *Acta Crystallogr.*, 22, 1967, p. 507.
(5) P. B. Jamieson et L. S. Dent Glasser, *Acta Crystallogr.*, 20, 1966, p. 688.
(6) M. G. Manvelyan, G. G. Babayan et S. A. Gazaryan, *Izv. Akad. Nauk. Armans S. S. R.*, 17, nº 4, 1964, p. 375.
(7) A. G. Brekhunets, I. M. Kiselev et V. V. Mank, *Russ. J. Phys. Chem.*, 43, nº 7, 1969, p. 1032.
(8) C. Dorémieux-Morin, M. Krahe et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 1193.
(9) E. R. Andrew et R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 18, nº 2, 1950, p. 159.
(10) R. E. Richards et J. A. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 675.
(11) B. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 444.
(12) L. Petrakis, *J. Chem. Educ.*, 44, 1967, p. 432.

Institut Français du Pétrole,
4, avenue de Bois-Préau,
92-Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine
et *Centre de Chimie,*
C. N. R. S., LA 78,
École Nationale Supérieure des Mines,
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la variété β du sulfure de lanthane et les relations entre les variétés α, β et γ des sulfures de terres rares.* Note (*) de M. **Pierre Besançon** [1] et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Bien que la forme cristalline β (I $4_1/acd$) des sulfures de terres rares soit en fait représentée essentiellement par des oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ et des solutions solides $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ (L = La à Sm, $0 < x \leq 1$), il existe un sulfure de lanthane et peut être de cérium, de formule L_2S_3 sous cette forme. L'absence d'oxygène a été vérifiée par radioactivation. Pour le lanthane la variété β est réellement allotropique des variétés α et γ des sulfures L_2S_3.

Dans une Note précédente [2], nous avons établi qu'on rencontre sous la forme cristalline appelée β, quadratique à grande maille (15×15×20 Å, I $4_1/acd$) :

1° Les oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ de La, Ce, Pr, Nd et Sm et les oxyséléniures $L_{10}Se_{14}O$ de La, Ce, Pr.

2° Des solutions solides $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ où L représente La, Ce, Pr, Nd ainsi que la solution solide $La_{10}Se_{14}O_xSe_{1-x}$ (x est une variable qui prendrait la valeur 1 pour la composition théorique $L_{10}X_{14}O$ et la valeur 0 pour la composition théorique L_2X_3).

De plus, nous avions remarqué que l'on peut assez facilement préparer des formes β de La, Ce, Pr par recuit de sulfure γ de composition L_2S_3 (et de structure cubique type Th_3P_4) sans addition d'oxyde.

Nous posions donc la question suivante : la variété β se forme-t-elle dans ces conditions grâce à l'impureté « oxygène » que l'on ne peut manquer d'introduire dans les préparations? Ou bien, au contraire, la solution solide peut-elle s'étendre pour ces terres rares jusqu'à la composition L_2S_3, en sorte qu'il existerait une véritable variété β des sulfures de terres rares?

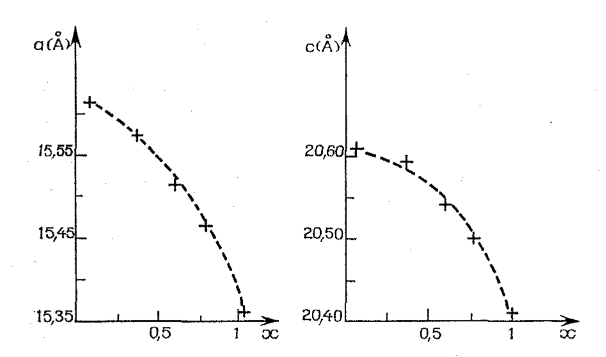
Nous avons abordé le problème par deux voies : d'une part en dosant l'oxygène par radioactivation, d'autre part en examinant la réduction des oxysulfures β par le sulfure d'aluminium.

Dosage de l'oxygène par radioactivation. — L'oxygène a été dosé par activation au moyen de neutrons thermiques au C. E. N. de Grenoble [3].

Les échantillons sont constitués par des pastilles d'environ 0,5 g conservées sous atmosphère d'azote dans des flacons de polyéthylène étanches. La sensibilité de la méthode permet de déceler environ 200 μg d'oxygène. Une étude statistique des résultats nous a permis d'estimer à environ 10 % la précision des dosages. Nous exprimons la teneur en oxygène par la valeur de x. La teneur théorique en oxygène de l'oxysulfure de lanthane $L_{10}S_{14}O$ est, par exemple, de 0,85 % en poids ($x = 1$). Une teneur de 200 μg dans un échantillon de 0,5 g est représentée par la valeur $x = 0,03$ environ.

Dans nos conditions de préparation, la teneur observée en oxygène du sulfure γ témoin, de formule L_2S_3, atteint $x = 0{,}2$ alors que la valeur théorique est $x = 0$, et celle des sulfures β préparés par recuit atteint $x = 0{,}5$.

Nous avons alors cherché à obtenir des sulfures β moins oxydés et nous y sommes parvenus par deux méthodes différentes : sulfuration sous courant de H_2S à 1200°C d'un oxyde de lanthane préparé par exposition à l'air de limaille de métal; recuit sous courant de H_2S d'un sulfure γ obtenu par sulfuration de l'oxyde vers 1400°C dans le même four, sans l'exposer à l'oxygène de l'air entre temps.



Variation des paramètres de la solution solide $La_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$

De cette façon, nous avons d'abord obtenu des composés β du lanthane dont le plus pauvre en oxygène accuse une teneur $x = 0{,}08$. Ce résultat n'établit pas entièrement l'existence d'un sulfure La_2S_3 β. Il est impossible de prouver que la trace d'oxygène résiduelle n'est pas incorporée dans le réseau cristallin et qu'elle peut être retirée de la préparation sans que la phase β change de structure. Toutefois, nous considérons qu'il y a là une très forte présomption en faveur de l'existence d'un sulfure La_2S_3 β puisque la teneur en oxygène observée est égale au tiers de celle du témoin de sulfure La_2S_3 γ.

D'autre part, nous avons pu voir que la solution solide s'étend sans discontinuité apparente depuis l'oxysulfure jusqu'à ce composé. Nous présentons ici une courbe des paramètres de la maille cristalline en fonction de la valeur de x observée.

Cette méthode d'analyse nous a permis par ailleurs de déterminer la teneur en oxygène des limites inférieures des différentes solutions solides que nous avons rencontrées. Seule celle du sulfure de lanthane peut atteindre la valeur $x = 0$. Toutefois, il n'est pas exclu que celle du cérium en fasse autant et nous pensons que le composé de cérium que nous avons soumis à analyse ne présente pas la plus faible concentration en oxygène possible.

Enfin, dans le cas du praséodyme, la détermination a été indirecte, car la radioactivité induite de ce métal interfère avec celle de l'oxygène et la méthode de dosage n'est pas encore au point. Voici les résultats obtenus :

	$La_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$	$La_{10}Se_{14}O_xSe_{1-x}$	$Ce_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$	$Pr_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$	$Nd_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$
inf (x).......	0	0,5	0,3	0,3	0,6

Action du sulfure d'aluminium. — Banks, Stripp, Newkirk et Ward [4] avaient déjà remarqué que le sulfure de strontium réduit l'oxysulfure β de cérium et en avaient conclu que ce composé contient de l'oxygène. Toutefois, le sulfure de strontium et le sulfure d'aluminium forment des combinaisons avec les sulfures de terres rares. Aussi, pour utiliser uniquement les propriétés réductrices de Al_2S_3, nous l'avons introduit en petites quantités dans les préparations.

On observe qu'à partir de 1000°C le sulfure d'aluminium réduit tous les oxysulfures β $L_{10}S_{14}O$ et conduit à deux résultats distincts selon les terres rares :

1° Dans le cas de Sm, Nd, Pr, on obtient le sulfure L_2S_3 α ou γ selon la température. Nous en tirons argument pour affirmer que la solution solide ne s'étend certainement pas jusqu'au sulfure L_2S_3 avec ces éléments.

2° Dans le cas du lanthane, entre 1100 et 1300°C, on obtient une forme β dont le cliché de Debye et Scherrer est identique à celui de la limite inférieure de la solution solide.

Enfin, aux alentours de 1100-1150°C, le sulfure d'aluminium réduit l'oxysulfure de cérium β $Ce_{10}S_{14}O$ en un composé β dont les paramètres indiquent une teneur en oxygène inférieure à celle des produits que nous avons pu synthétiser directement. Mais le sulfure d'aluminium, qui s'hydrolyse à l'air, introduit trop d'impuretés pour que nous puissions doser l'oxygène. Il y a là cependant un indice de l'existence du sulfure de cérium Ce_2S_3 β.

Relation entre les phases α, β, γ. — Actuellement, nous pouvons donc affirmer qu'autour de la composition L_2X_3, on rencontre les phases suivantes :

— Les sulfures α (orthorhombique, P *nma*) et γ (cubique type Th_3P_4) L_2S_3 du lanthane au gadolinium.

— Les séléniures L_2Se_3 γ du lanthane au gadolinium également.

— Les oxysulfures β $L_{10}S_{14}O$ du lanthane au samarium.

— Les oxyséléniures β $L_{10}Se_{14}O$ du lanthane au praséodyme.

— La solution solide « incomplète » ($0 < x \leq 1$) $La_{10}Se_{14}O_xSe_{1-x}$.

— Les solutions solides « incomplètes » β $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$ de Pr et Nd; et les solutions solides « complètes » β ($0 \leq x \leq 1$) de La et peut-être Ce, comprenant donc en particulier le sulfures de lanthane La_2S_3 β.

Parmi les sulfures, nous avons toujours observé la réversibilité des transformations de phase. La forme α est stable à basse température, la forme β l'est à température intermédiaire, la forme γ à haute température. De nombreux recuits nous ont permis de préciser les points de transformations de ces variétés allotropiques :

La_2S_3	La_2S_3	Ce_2S_3	Ce_2S_3	Pr_2S_3	Nd_2S_3	Sm_2S_3	Gd_2S_3
$\alpha \rightleftharpoons \beta$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$ (?)	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$
900°	1300°	1100°	1150°	1030°	1180°	1110°	1060°

(Les conditions de pression sont celles d'une ampoule scellée sous vide).

Nous conclurons en remarquant que cet ensemble de résultats donne raison à chacun des deux points de vue contradictoires qui s'opposaient sur la variété β des sulfures de terres rares. D'une part, Eastman, Bromley, Gilles, Brewer, Logfren (5) et Banks, Stripp, Newkirk et Ward (4) affirmaient que la forme β contenait de l'oxygène : et en effet les composés oxydés sont à la fois les plus nombreux et les plus stables à haute température. Au contraire, Flahaut, Patrie et Guittard (6) pensaient que les formes α, β et γ étaient des variétés allotropiques des sulfures L_2S_3 : et il en est bien ainsi dans le cas du lanthane et peut-être du cérium.

Nous nous attachons maintenant à élucider le mécanisme de la solution solide β et la structure du sulfure de lanthane La_2S_3 β.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) Avec la collaboration de M. Éric Junod.

(2) P. Besançon, D. Carré, M. Guittard, J. Flahaut et M. C. Monnier, *Comptes rendus*, 271 série C, 1970, p. 679.

(3) É. Junod, Mesures effectuées au C. E. N. de Grenoble.

(4) Banks, Stripp, Newkirk et Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2450.

(5) Eastman, Bromley, Gilles, Brewer et Logfren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3896.

(6) J. Flahaut, M. Patrie et M. Guittard, *Advances in Chemistry Series*, n° 39, 1963, p. 179.

Laboratoire de Physique
et Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
Universités de Paris V et de Paris XI,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris*, 6e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des combinaisons perthiocarbonate de sodium-amine.* Note (*) de M. **Jacky Roger**, transmise par M. Georges Champetier.

Préparation et stabilité des combinaisons avec la monométhyl-, la diméthyl- et la monoéthylamine. Caractérisation Debye-Scherrer et infrarouge. Comparaison avec l'ammoniacate Na_2CS_4, NH_3.

Le perthiocarbonate de sodium solide fixe certaines amines gazeuses. L'étude pondérale de la réaction effectuée à 25°C sous une tension de vapeur de 350 mm de mercure de monométhyl-, de diméthyl- ou de monoéthylamine révèle un arrêt temporaire de la fixation qui peut aller jusqu'à plusieurs jours.

Pour l'ensemble de nos expériences, la proportion d'amine fixée, exprimée en nombre de moles n par poids formulaire de Na_2CS_4, est comprise entre les limites suivantes :

$$0,96 < n_1 < 1,06 \quad \text{pour } CH_3NH_2,$$
$$0,98 < n_2 < 1,05 \quad \text{pour } C_2H_5NH_2,$$
$$0,96 < n_3 < 1,02 \quad \text{pour } (CH_3)_2NH.$$

L'analyse chimique d'échantillons correspondants à $n \leq 1$, effectuée par des méthodes permettant en particulier de distinguer les différents états du soufre (CS_2-S « réducteur »-S « polysulfane ») [1], montre qu'il s'agit de perthiocarbonate Na_2CS_4 ayant fixé des molécules d'amine.

Ces produits ne se conservent pas indéfiniment. Pour $n > 1$, ils sont le siège de réactions lentes, plus rapides sous une tension d'amine élevée, avec destruction de l'anion CS_4^{2-}.

Aussi longtemps que cette dernière n'intervient pas, c'est-à-dire pratiquement pour tous les produits correspondant à $n \leq 1$, un traitement prolongé sous vide dynamique permet de récupérer le sel Na_2CS_4 mis en œuvre.

Les composés Na_2CS_4, n-amine ($n \simeq 1$) sont des solides jaunes orangés de mauvaise cristallinité. Deux types de raies peuvent être distingués dans leurs diagrammes Debye-Scherrer :

— les unes, très nombreuses et d'intensité faible à très faible, pouvant varier en nombre et en position d'un échantillon à l'autre pour un produit de composition donnée;

— les autres, moins nombreuses, d'intensité moyenne à forte, peuvent être considérées comme caractéristiques des combinaisons; avec chacune des trois amines elles sont reproductibles pour $0,95 < n \leq 1$; des variations notables d'intensité relative ne s'observent que lorsque la teneur en amine est fortement diminuée.

Les diagrammes Debye-Scherrer des trois combinaisons manifestent une parenté structurale avec le sel Na_2CS_4 (tableau). Les raies importantes des combinaisons existent dans le spectre du sel Na_2CS_4 pur. Les plus intenses sont pratiquement communes. Lorsqu'on passe du sel aux combinaisons, les déplacements de certaines d'entre elles, selon la nature de l'amine, n'excèdent jamais 0,02° Bragg pour une erreur absolue de mesure de 0,05°.

Tableau

Na_2CS_4, n-$MeNH_2$			Na_2CS_4, n-$EtNH_2$			Na_2CS_4, n-Me_2NH			Na_2CS_4		
d (Å)	θ (°)	I_r	d (Å)	θ (°)	I_r	d (Å)	θ (°)	I_r	d (Å)	θ (°)	I_r
2,065	21,9	25	–	–	–	2,065	21,9	25	2,065	21,9	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,285	19,7	60
–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,634	17,0	90
–	–	–	2,829	15,8	40	–	–	–	2,846	15,7	–
2,919	15,3	100	2,891	15,45	100	2,927	15,25	100	2,900	15,4	100
–	–	–	–	–	–	3,782	11,75	25	3,767	11,8	80

Parmi les nombreuses bandes d'absorption infrarouge des combinaisons Na_2CS_4, n-amine ($n \leq 1$), seules celles caractéristiques du groupement CS_4^{2-} et celles situées entre 3 400 et 2 900 cm^{-1}, essentiellement dues aux liaisons N—H, sont facilement identifiables. Nos observations sont les suivantes :

1° Le spectre du groupement perthiocarbonate [2] est caractérisé par deux bandes (vibrations de valence C—S) : $\nu_a = 980$ cm^{-1} et $\nu_b = 845$ cm^{-1} (avec deux épaulements à 825 et 875 cm^{-1}) et trois autres bandes non attribuées vers 500 cm^{-1} (535, 490 et 480 cm^{-1}). Toutes ces vibrations sont observées, peu ou pas déplacées, dans les spectres des solides à teneur en amine voisine de $n = 1$:

$\nu_a = 980$ cm^{-1} pour tous les composés;

$\nu_b = 845$, 850 et 855 cm^{-1} respectivement pour les combinaisons avec méthyl-, diméthyl- et éthylamine. Toutes les bandes situées dans la région de 500 cm^{-1} sont présentes et peu ou pas déplacées.

2° On sait que les bandes dues aux vibrations de valence symétrique ν_s (NH) et asymétrique ν_a (NH) apparaissent entre 3 000 et 3 500 cm^{-1} avec une forte intensité : respectivement 3 361 et 3 427 pour $MeNH_2$ [3], 3 324 et 3 400 pour $EtNH_2$ [4] et 3 351 [3] pour Me_2NH. La formation de liaisons hydrogène avec les amines peut entraîner un dédoublement des vibrations de valence ν (NH). A côté de la bande non perturbée apparaît, à une fréquence plus basse, une seconde bande qui correspond aux vibrations NH des molécules d'amines associées [5]. L'interaction du doublet de l'azote se traduit également par un abaissement de fréquence des ν (NH) de 5 à 30 cm^{-1} [6].

Avec les composés Na_2CS_4, n-amine ($n \leq 1$), il apparaît toujours deux bandes assez étalées, d'intensité faible à très faible entre 3 400 et 3 100 cm^{-1} :

$\nu_1 = 3\,360\ cm^{-1}$ pour Me, Et et Me_2NH,

$\nu_2 = 3\,205$, 3160 et 3 300 cm^{-1} pour Me, Et et Me_2NH.

La bande ν_1 pourrait correspondre aux vibrations ν (NH) des molécules d'amine libres, et ν_2 aux vibrations ν (NH) des molécules d'amine associées; le dédoublement de ces deux bandes en ν_a (NH) et ν_s (NH) n'est pas décelable dans notre cas compte tenu de la largeur et de la faible intensité de ces pics. Les déplacements des ν (NH) correspondants seraient de 150 à 200 cm^{-1}, ce qui semble élevé pour des liaisons hydrogène formées avec des protons d'amines. De tels déplacements pourraient être dus à un effet coopératif entre influence des liaisons hydrogène et influence d'interactions du doublet de l'azote ainsi que nous l'avons constaté par ailleurs avec la combinaison Na_2CS_4, NH_3 [7].

Toutefois la faible intensité et le recouvrement des bandes de vibrations ν (CH) et le grand nombre de raies observées entre 1500 et 950 cm^{-1} ne permettent pas de préciser davantage.

Finalement les spectres infrarouges des trois combinaisons solides peuvent correspondre à des composés d'addition dans lesquels les anions CS_4^{2-} se trouvent dans un état comparable à celui du sel pur. Des interactions par le proton des molécules d'amine d'une part, et par le doublet libre de l'azote d'autre part, semblent plausibles. A ce titre, il convient de noter que la triméthylamine, dépourvue d'hydrogène, n'est pas fixée par le perthiocarbonate de sodium.

Les trois combinaisons du perthiocarbonate de sodium avec la monométhyl-, la diméthyl- et la monoéthylamine, ressemblent à l'ammoniacate Na_2CS_4, NH_3 en ce qui concerne le nombre de moles de gaz fixé, la réversibilité de la formation et les données infrarouges. Elles en diffèrent sur deux points notables :

1° Le diagramme Debye-Scherrer du solide Na_2CS_4, NH_3 caractérise une phase cristalline bien distincte du sel Na_2CS_4, alors que la parenté structurale entre les trois combinaisons et le sel Na_2CS_4 donne à penser que l'incorporation de molécules d'amine procède davantage par déformation du réseau cristallin du sel.

2° La vapeur d'eau dont la molécule possède un encombrement pas trop différent de celui de l'ammoniac, déplace facilement l'ammoniac sous des tensions très petites (1,1 mm de mercure) avec formation d'une phase hydratée, ce qui est conforme à la différence de moments dipolaires de ces deux molécules. En revanche, les amines ne sont pas déplacées par la vapeur d'eau, même sous des tensions un peu plus élevées (3,9 mm de mercure) et bien que leurs moments dipolaires soient encore plus petits que celui de l'ammoniac.

Le moment dipolaire apparaît donc comme n'étant plus l'un des facteurs dominant certains phénomènes dans le cas des solides Na_2CS_4, amine. A ce point de vue, l'encombrement des molécules fixées pourrait jouer un rôle déterminant; ainsi la propyl- et la diéthylamine, qui disposent pourtant d'un doublet libre sur l'azote et d'hydrogène comme la méthyl-, l'éthyl- et la diméthylamine, ne sont pas fixées par le perthiocarbonate comme ces dernières.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) P. Silber et S. Pelloux, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1006; S. Pelloux, *Thèse* (*Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 133).

(2) S. Pelloux et J. Roger, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 943.

(3) G. Dellepiane et G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 3573.

(4) P. J. Krueger et D. W. Smith, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1605.

(5) N. Fuson, M.-L. Josien, R. L. Powell et E. Utterback, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 145.

(6) T. Zeegers-Huyskens, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 221.

(7) J. Roger, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1089.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie II,
Tour 54,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du dithiostannate de baryum* $Ba_3Sn_2S_7$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Jumas**, **Michel Ribes** et **Étienne Philippot**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude radiocristallographique de $Ba_3Sn_2S_7$ a été conduite sur monocristal. $Ba_3Sn_2S_7$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/c$. La structure a été résolue au moyen du processus d'addition symbolique.

L'étude du système SnS_2-BaS a permis de mettre en évidence l'existence de trois phases cristallines dont les formules sont Ba_2SnS_4, $Ba_3Sn_2S_7$ et $BaSnS_3$.

Les phases de type « ortho » ayant fait l'objet de nombreuses études structurales dans le cas du germanium [(1), (2)] et du silicium (3) il nous a paru intéressant d'entreprendre ici comme première étude structurale celle de la phase condensée $Ba_3Sn_2S_7$.

Dans une Note précédente (4) nous donnons le mode de préparation des monocristaux de ce composé et ses constantes cristallographiques :

Système monoclinique : Groupe d'espace $P\,2_1/c$.

$$a = 11,073 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$b = 6,771 \pm 0,002 \text{ Å},$$
$$c = 18,703 \pm 0,009 \text{ Å},$$
$$\beta = 100,77 \pm 0,02°;$$
$$\rho^{20}_{\text{mes}} = 4,12 \text{ g/cm}^3, \qquad Z = 4, \qquad \rho_{\text{calc}} = 4,21 \text{ g/cm}^3.$$

L'étude structurale détaillée a été menée sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison avec la radiation K_α du cuivre. La technique utilisée est celle des multifilms. Nous avons enregistré ainsi les réflexions $h0l$ à $h6l$. Le nombre de films exposés simultanément est de 5. Les intensités ont été estimées visuellement à l'aide d'une échelle d'intensité préparée par exposition de plus en plus longue d'une réflexion convenable du cristal (206 dans notre cas).

Les valeurs des intensités pour les cinq films enregistrés pour chaque strate ont été mises à l'échelle en utilisant des poids suivant la formule

$$W = \frac{1}{1,0 + \left\{\dfrac{I - 12,0}{6,0}\right\}^2}.$$

Toutes les réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'utilisation des méthodes directes dans le cas des groupes d'espace centrés nous a permis de déterminer le signe de 184 facteurs de structure normalisés. La synthèse de Fourier calculée à partir de ces données nous a permis de localiser les atomes lourds de la structure (Ba et Sn). Les autres

atomes ont été placés ensuite par une sucession de cycles d'affinements et de sommations de séries de Fourier.

En fin d'affinement isotrope, après les corrections des effets dus à l'absorption, le facteur de reliabilité R converge vers 0,162. A ce stade-là, tous les facteurs de température isotropes sont positifs et homogènes (entre 3 et 4 Å²). Après un affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes la valeur de R converge vers 0,153.

Les coordonnées atomiques sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU

Atomes	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Ba_1	0,059	0,269	0,389
Ba_2	0,488	0,221	0,392
Ba_3	0,257	0,224	0,665
Sn_1	0,793	0,298	0,004
Sn_2	0,725	0,200	0,196
S_1	0,55	0,06	0,23
S_2	0,90	0,03	0,25
S_3	0,75	0,54	0,19
S_4	0,67	0,08	0,07
S_5	0,68	0,60	—0,01
S_6	1	0,28	0,06
S_7	0,77	0,18	—0,12

Les distances des liaisons Sn—S sont en accord avec celles déjà rencontrées dans la littérature. Les environnements des cations baryum sont des polyèdres complexes où les indices de coordination des ions baryum relatifs aux atomes de soufre peuvent prendre les valeurs 8 ou 9. Ces distances Ba—S sont voisines de la somme des rayons ioniques. Cette étude structurale montre que l'on a affaire à un arrangement d'ions baryum Ba^{2+} et d'anions thiostannate $Sn_2S_7^{6-}$. Cet anion est constitué par la réunion de deux tétraèdres SnS_4 qui mettent en commun l'un des atomes de soufre de leurs sommets.

La combinaison $Ba_3Sn_2S_7$ doit donc être considérée comme un dithiostannate de baryum.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(¹) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 716.
(²) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1873.
(³) R. Dumail, M. Ribes et E. Philippot, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 303.
(⁴) J.-C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1811.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés cristallographiques des phases* Na_3XO_4 (X = V, Cr, Mn). Note (*) de MM. **Gilles Le Flem**, **Roger Olazcuaga**, **Jean-Paul Parant**, **Jean-Maurice Reau** et **Claude Fouassier**, présentée par M. Henri Moureu.

Na_3VO_4, Na_3CrO_4 et Na_3MnO_4 existent sous deux formes allotropiques isotypes respectivement de Li_3PO_4 β et de Na_2CaSiO_4. Des mesures magnétiques confirment le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse.

Plusieurs auteurs [(1) à (8)] ont montré qu'il était possible de stabiliser le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse dans des composés alcalins, alcalino-terreux ou, dans le cas du chrome, contenant des terres rares.

Les structures, lorsqu'elles ont pu être déterminées, se sont avérées isotypes de celles des orthovanadates correspondants, le chrome et le manganèse y comportent un environnement tétraédrique d'oxygènes.

Aucune étude radiocristallographique n'a été effectuée cependant sur les phases Na_3CrO_4 et Na_3MnO_4 préparées en 1965 par R. Scholder (7). Cette lacune s'explique sans doute du fait que les études relatives à l'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 n'ont donné lieu qu'à des résultats controversés et ne comportant aucune donnée structurale [(9), (10)].

Nous nous proposons dans cette Note de décrire de nouvelles méthodes de préparation des phases Na_3XO_4 (X = V, Cr, Mn) reposant sur l'emploi de l'oxyde de sodium Na_2O. La qualité des échantillons obtenus nous a permis de caractériser parfaitement Na_3VO_4 et d'en déduire quelques propriétés relatives à Na_3CrO_4 et Na_3MnO_4.

Na_3VO_4 a été obtenu par action de l'oxyde Na_2O sur V_2O_5 dans les proportions stœchiométriques :

$$3\,Na_2O + V_2O_5 \rightarrow 2\,Na_3VO_4.$$

La réaction commence à température ordinaire dès que les deux oxydes sont mélangés en boîte à gants. Elle est terminée après un traitement thermique de 15 h à 350°C effectué en tube d'or scellé sous argon.

Deux variétés allotropiques ont été mises en évidence :

— une forme basse température orthorhombique;

— une forme haute température cubique qui apparaît à 700°C.

Nous les appellerons respectivement β et γ par analogie avec celles de l'arséniate Na_3AsO_4 (11). La transformation est réversible : recuit à 450°C pendant une semaine, Na_3VO_4 γ se retransforme en Na_3VO_4 β.

La variété β a pu être indexée par isotypie avec Li_3PO_4 β et Na_3AsO_4 β. Ainsi que l'on montré P. Tarte [12] puis F. Palazzi et F. Remy [11] ces deux phases diffèrent essentiellement des variétés α correspondantes par la présence dans les spectres Debye-Scherrer des raies 131 et 211 : l'empilement anionique est hexagonal compact, mais les cations y sont distribués différemment dans les sites tétraédriques. Le tableau comporte les spectres des trois variétés β.

TABLEAU

h k l	Li_3PO_4 β d_{obs} (Å)	Na_3AsO_4 β [11] d_{obs} (Å)	Na_3VO_4 β d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
0 2 0	5,23	5,986	6,10	6,05
0 1 1	4,46	–	–	5,06
1 2 0	3,97	4,568	4,62	4,59
1 0 1	3,82	4,371	4,36	4,37
0 2 1	3,58	4,077	4,09	4,10
2 0 0	3,07	3,528	3,53	3,520
2 2 0	} 2,627	3,039 }	} 3,04	{ 3,042
0 4 0		2,993 }		{ 3,025
1 3 1	2,581	2,947	2,969	2,963
2 1 1	2,515	2,894	2,891	2,890
0 0 2	2,460	2,782 }	} 2,770	{ 2,795
1 4 0	2,404	– }		{ 2,779
2 2 1	–	2,666	2,671	2,670
0 4 1	2,313	2,636	–	2,658
0 2 2	2,225	2,524	2,544	2,530
1 4 1	2,159	2,467	2,486	2,487
2 3 1	2,083	–	–	2,395
1 2 2	–	2,376	–	2,381
0 3 2	2,016	– }	} 2,299	{ 2,292
2 4 0	–	– }		{ 2,294
3 1 1	–	2,127	–	2,129
2 4 1	1,844	–	–	2,121
2 2 2	–	2,052	–	2,054
0 4 2	1,795	2,038	2,047	2,049

Les paramètres de Na_3VO_4 β sont : $a = 7{,}04 \pm 0{,}02$ Å, $b = 12{,}10 \pm 0{,}03$ Å et $c = 5{,}57 \pm 0{,}02$ Å. Le groupe d'espace obtenu à partir des règles d'existence : $h, 0, l : h + l = 2n$ et $h, k, 0 : k = 2n$, est P *mnb* (D_{2h}^{16}).

Par analogie à la structure de Li_3PO_4 β déterminée par J. Zemann [13] les tétraèdres [NaO_4] sont groupés par trois dans la direction [010] grâce à des arêtes communes. Les tétraèdres [VO_4] partagent leurs sommets avec les motifs [Na_3O_8], de telle sorte que chaque oxygène comporte trois voisins alcalins et un voisin vanadium.

La forme haute température γ de Na_3VO_4 a pu être indexée dans le système cubique avec le paramètre $7{,}62 \pm 0{,}01$ Å, le groupe d'espace étant P 2_13, (T^4). Elle est isotype de Na_2CaSiO_4 décrit successivement par R. Wyckoff et G. Morey [14] et par F. Barth et E. Posnjak [15]; il en résulte

que les ions V^{5+} et 1/3 des ions Na^+ occupent les sites tétraédriques oxygénés d'un réseau de type cristobalite, les autres ions alcalins s'insérant dans les sites vacants de coordinence 12.

Na_3CrO_4 est obtenu par action de Na_2O sur un mélange de Na_2CrO_4 et de Cr_2O_3 dans des proportions correspondant à la réaction

$$5\,Na_2O + Cr_2O_3 + 4\,Na_2CrO_4 \rightarrow 6\,Na_3CrO_4.$$

Deux traitements thermiques de 15 h effectués successivement à 350 et 500°C dans des tubes d'or scellés sous argon sont nécessaires pour que la réaction soit totale. La phase obtenue est isotype de Na_3VO_4 γ, le paramètre est $7{,}61 \pm 0{,}01$ Å. Recuit une semaine à 300°C Na_3CrO_4 γ donne naissance à une nouvelle variété allotropique β isotype de Na_3VO_4 β avec les paramètres : $a = 7{,}04 \pm 0{,}02$ Å, $b = 12{,}04 \pm 0{,}03$ Å, $c = 5{,}53 \pm 0{,}02$ Å.

Na_3MnO_4 est obtenu par action de Na_2O sur MnO_2 sous courant d'oxygène dans des proportions correspondant à la réaction

$$6\,Na_2O + 4\,MnO_2 + O_2 \rightarrow 4\,Na_3MnO_4.$$

Celle-ci est totale après deux traitements thermiques de 15 h effectués successivement à 350 et 700°C. A cette température Na_3MnO_4 est isotype de Na_3VO_4 γ avec le paramètre $7{,}60 \pm 0{,}01$ Å. Par recuit d'une semaine à 300°C $Na_3\,MnO_4$ γ se transforme en une variété basse température β isotype de Na_3VO_4 β, de paramètres : $a = 7{,}02 \pm 0{,}02$ Å, $b = 12{,}01 \pm 0{,}03$ Å, $c = 5{,}50 \pm 0{,}02$ Å.

Contrairement à ce que F. Palazzi et F. Remy ont observé pour Na_3AsO_4 nous n'avons pu mettre en évidence aucune phase Na_3XO_4 (X = V, Cr, Mn) isotype de Li_3PO_4 α qui correspondrait à l'occupation de sites tétraédriques liés uniquement par des sommets communs. Les points de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$, si tant est qu'ils sont sucseptibles d'exister thermodynamiquement, sont situés sans doute à température trop basse.

En vue de vérifier les degrés d'oxydation du chrome et du manganèse dans Na_3CrO_4 et Na_3MnO_4 nous avons déterminé leur susceptibilité magnégnétique entre 4 et 300 K. Pour Na_3CrO_4 la constante de Curie molaire C_m est égale à 0,34, elle correspond à un moment effectif de 1,65 μ_B ; pour Na_3MnO_4, $C_m = 0{,}99$, le moment effectif étant de 2,81 μ_B. Les valeurs théoriques pour la seule contribution de spin sont respectivement 1,73 et 2,83 μ_B.

Le degré d'oxydation + V et l'environnement tétraédrique de l'élément de transition se trouvent ainsi confirmés. Cette étude est actuellement étendue aux phases homologues du potassium.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) H. Lux, *Z. Naturforsch.*, 1, 1946, p. 281.
(2) W. Klemm, *Angew. Chem.*, 16, 1954, p. 469.
(3) E. Banks et K. Jaunarajs, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 78.

(4) W. JOHNSON, *Miner. Mag.*, London, 32, 1960, p. 408.
(5) G. BUISSON, F. BERTAUT et J. MARESCHAL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 411.
(6) H. SCHWARZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 322, 1963, p. 15 et 129; 323, 1963, p. 275.
(7) R. SCHOLDER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1112.
(8) J. Y. BARRAUD, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1175.
(9) A. A. FOTIEV et A. A. IVAKIN dans *Vanadie cœdinienia tchchelotchnir metallov i ouclovia ir obrazovania*, Sverdlovck, 1969, p. 62 et 83.
(10) G. LE FLEM et R. OLAZCUAGA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2269.
(11) M. PALAZZI et F. RÉMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2795.
(12) P. TARTE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 915.
(13) J. ZEMANN, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 863.
(14) R. C. WYCKOFF et G. MOREY, *Amer. J. Sci.*, 12, 1926, p. 419.
(15) F. BARTH et E. POSNAJK, *Z. Krist.*, 81, 1930, p. 376.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine des thiéno (c) cyclénones*. Note (*) de MM. **Georges Muraro** et Mme **Denise Cagniant**, transmise par M. Georges Champetier.

Synthèse de quelques acides dichloro-2.5 thiényl-3 alcanoïques; étude de leur cyclisation et de la déshalogénation des thiéno (c) cyclénones obtenues.

La méthode générale utilisée pour la préparation des acides dichloro-2.5 thiényl-3 alcanoïques fait appel à la synthèse malonique classique. Les chlorures (I), (II) et (III) sont ainsi condensés avec le malonate d'éthyle sodé (dans l'éthanol anhydre) ou avec le méthyl malonate d'éthyle sodé (dans le xylène).

Les acides attendus sont obtenus, respectivement (XIV) (2) et (XV), (XVI), (XVII) et (XVIII), par l'intermédiaire des esters maloniques (VIII) (2) à (XII), et des acides maloniques correspondants.

Le rendement global de la synthèse malonique est de l'ordre de 55 %, sauf dans le cas de l'acide (XVI) où il n'est que de 25 %.

Cl, S, Cl, R

(I) R = CH_2Cl
(II) R = $(CH_2)_2Cl$
(III) R = $(CH_2)_3Cl$
(IV) R = CH_2CN
(V) R = $(CH_2)_3CN$
(VI) R = $(CH_2)_2OH$
(VII) R = $(CH_2)_3OH$
(VIII) R = $CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$
(IX) R = $CH_2—C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$
(X) R = $(CH_2)_2—CH(CO_2C_2H_5)_2$
(XI) R = $(CH_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2$
(XII) R = $(CH_2)_3C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$
(XIII) R = CH_2COOH
(XIV) R = $(CH_2)_2COOH$
(XV) R = $CH_2—CH(CH_3)—COOH$
(XVI) R = $(CH_2)_3COOH$
(XVII) R = $(CH_2)_4COOH$
(XVIII) R = $(CH_2)_3CH(CH_3)—COOH$

Le chlorure (I) a été préparé selon Gronowitz (1); par action de KCN, en milieu hydroacétonique, on obtient le nitrile (IV) avec 40 % de rendement, dont l'hydrolyse ultérieure en milieu hydroalcoolique, conduit à l'acide (XIII) avec 20 % de rendement.

La réduction par $LiAlH_4$ des acides (XIII) et (XIV), suivi du traitement des alcools correspondants (VI) et (VII) par $SOCl_2$, permet d'accéder aux chlorures (II) et (III) avec des rendements globaux de 80 %.

L'action de KCN sur le chlorure (III), dans des conditions identiques au chlorure (I), permet d'obtenir le nitrile (V) avec 87 % de rendement. Son hydrolyse conduit à l'acide (XVI) avec 84 % de rendement. Cette voie d'accès à l'acide (XVI) est donc supérieure à celle utilisant la condensation du chlorure (II) avec le malonate d'éthyle.

(XIX) R_1 = Cl R_2 = Cl R_3 = H
(XX) R_1 = Cl R_2 = H R_3 = H
(XXI) R_1 = H R_2 = H R_3 = H
(XXII) R_1 = Cl R_2 = Cl R_3 = CH_3
(XXIII) R_1 = Cl R_2 = H R_3 = CH_3

(XXIV) R = Cl
(XXV) R = H

(XXVI) R_1 = Cl R_2 = H
(XXVII) R_1 = H R_2 = H
(XXVIII) R_1 = Cl R_2 = CH_3
(XXIX) R_1 = H R_2 = CH_3

(XXX) R = Cl
(XXXI) R = H

La cyclisation des acides (XIV), (XV), (XVI), (XVII) et (XVIII), effectuée dans tous les cas par $AlCl_3$ dans le CS_2, conduit avec des rendements de 50 à 60 % respectivement aux dichloro-1.3 thiéno (*c*) cyclénones suivantes :

— dichloro-1.3 dihydro-5.6 oxo-6 *4 H* cyclopenta (*c*) thiophène (XIX) [2] et son dérivé méthylé (XXII);

— dichloro-1.3 oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*c*) thiophène (XXIV);

— dichloro-1.3 oxo-8 tétrahydro-5.6.7.8 *4 H* cyclohepta (*c*) thiophène (XXVI) et son dérivé 7 méthylé (XXVIII).

La déshalogénation de ces cétones s'est révélée beaucoup plus ardue que ne laissaient prévoir les données de la bibliographie [2] ainsi que le montrent les quelques expériences suivantes.

La cétone (XIX), déjà décrite [2], a été traitée par le *zinc en milieu hydroacétique* pendant 15 h sous reflux selon Mac Dowell [2]. *La réaction de déshalogénation est incomplète* et nous obtenons un mélange des

cétones (XIX), (XX) et (XXI) ([2]) dont cette dernière n'a pu être isolée qu'avec un très mauvais rendement.

La déshalogénation par $LiAlH_4$ selon Campaigne ([3]) ou par un mélange de $LiAlH_4$ et LiH selon Johnson ([4]) de la cétone (XXVI) permet d'obtenir, selon la durée de la réaction, les alcools (XXX) ou (XXXI).

De même l'action du butyllithium (— 50° dans l'éther anhydre) sur les cétals des cétones (XXII), (XXIV), (XXVI) et (XXVIII) n'a conduit qu'aux cétones monochlorées (XXIII), (XXV), (XXVII) et (XXIX) avec des rendements de 40 %.

Les cétals ont été obtenus avec 80 % de rendement par action de l'éthylène glycol sur les cétones correspondantes en présence d'acide paratoluène sulfonique.

La structure des différents composés cités est établie par spectroscopie (infrarouge, RMN).

Description des composés nouveaux obtenus :

(II) $C_6H_5Cl_3S$, $É_2$ 105°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,5651, n_D^{20} 1,418.

(III) $C_7H_7Cl_3S$, $É_2$ 128°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,366, n_D^{20} 1,5626.

(IV) $C_6H_5Cl_2SN$, $É_2$ 135°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,436, n_D^{20} 1,5693.

(V) $C_8H_7Cl_2SN$, $É_2$ 146°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,323, n_D^{20} 1,1553.

(VI) $C_6H_6Cl_2OS$, $É_2$ 120°, huile incolore, d_4^{20} 1,411, n_D^{20} 1,5675.

(VII) $C_7H_8Cl_2OS$, $É_2$ 137°, huile incolore, d_4^{20} 1,373, n_D^{20} 1,5640.

(IX) $C_{13}H_{16}Cl_2O_4S$, $É_3$ 180°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,293, n_L^{20} 1,5121.

(X) $C_{13}H_{16}Cl_2O_4S$, $É_2$ 160°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,269, n_D^{20} 1,5132.

(XI) $C_{14}H_{18}Cl_2O_4S$, $É_2$ 190°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,360, n_D^{20} 1,5567.

(XII) $C_{15}H_{20}Cl_2O_4S$, $É_2$ 180°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,213, n_D^{20} 1,5042.

(XIII) $C_6H_4Cl_2O_2S$, $É_2$ 160°, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 103°; amide de cet acide $C_6H_5Cl_2OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 134°.

(XV) $C_8H_8Cl_2O_2S$, $É_{14}$ 184°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 84°; amide de cet acide $C_8H_9Cl_2OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 97°.

(XVI) $C_8H_8Cl_2O_2S$, $É_2$ 166°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 42°; amide de cet acide $C_8H_9Cl_2OSN$ aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 103°.

(XVII) $C_9H_{10}Cl_2O_2S$, $É_2$ 190°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 47°; amide de cet acide $C_9H_{11}Cl_2OSN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 76°,5.

(XVIII) $C_{10}H_{13}Cl_2O_2S$, $É_2$ 190°, huile incolore, d_4^{20} 1,278, n_D^{20} 1,540.

(XX) C_7H_5ClOS, cristaux incolores (éther de pétrole), F 108°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{13}H_9ClO_4SN_4$, cristaux rouges (benzène-alcool), F 268°.

(XXII) $C_8H_6Cl_2OS$, $É_2$ 145°, cristaux jaune pâle (éther de pétrole), F 37°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{14}H_{10}Cl_2O_4SN_4$, cristaux orange foncé (alcool), F 245°.

(XXIII) C_8H_7ClOS, $É_{13}$ 140°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 52°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{14}H_{11}ClO_4SN_4$, cristaux orange foncé (benzène), F 187°.

(XXIV) $C_8H_6Cl_2OS$, cristaux incolores (éther de pétrole), F 41°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{14}H_{10}Cl_2O_4SN_4$, cristaux rouge pâle (benzène), F 317°; oxime C_8H_7ClOSN, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 177°.

(XXV) C_8H_7ClOS, $É_1$ 115°, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 81°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{14}H_{11}ClO_4SN_4$, cristaux rouge brique (xylène), F 257°.

(XXVI) $C_9H_8Cl_2OS$, cristaux incolores (éther de pétrole), F 45°,5; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{15}H_{12}Cl_2O_4SN_4$, aiguilles rouges (benzène-alcool), F 215°; oxime $C_9H_9Cl_2OSN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 158°.

(XXVII) C_9H_9ClOS, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 49°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{15}H_{13}ClO_4SN_4$, cristaux rouges (alcool), F 160°.

(XXVIII) $C_{10}H_{10}Cl_2OS$, $É_2$ 155°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 45°; ne donne pas de dérivés caractéristiques.

(XXIX) $C_{10}H_{11}ClOS$, $É_3$ 140°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 35°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{16}H_{15}ClO_4SN_4$, cristaux jaunes (benzène-alcool), F 176°.

(XXX) $C_9H_{10}Cl_2OS$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 99°; phényluréthanne, $C_{16}H_{15}Cl_2O_2SN$, cristaux incolores (benzène - éther de pétrole), F 163°; naphtyluréthanne, $C_{20}H_{17}Cl_2O_2SN$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 150°.

(XXXI) $C_9H_{11}ClOS$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 109°.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) S. Gronowitz, *Arkiv för Kemi*, 8, 1955, p. 441.
(2) D. W. H. Mac Dowell et T. B. Patric, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1966, p. 1226.
(3) E. Campaigne et R. C. Bourgeois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2445.
(4) J. E. Johnson, R. H. Blizzard et H. W. Carhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3664.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy, 57-Metz,
Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits de polychloration photochimique du N-propylbenzène.* Note (*) de M. **Iradj Partchamazad** et **André Guillemonat**, transmise par M. Georges Champetier.

La photochloration prolongée du *n*-propylbenzène conduit à des di- et trichlorures et à un monochlorure éthylénique. Six de ces produits ont été identifiés et dosés.

Nos deux Notes précédentes [(1), (2)] étaient relatives aux proportions des monochlorures obtenus par chloration photochimique du *n*-propylbenzène. Celle-ci a trait aux produits résultant d'une photochloration plus poussée, parmi lesquels ont été identifiés les produits ci-dessous :

$C_6H_5—CCl=CH—CH_3$ (I) $C_6H_5—CH_2—CCl_2—CH_3$ (II) $C_6H_5—CHCl—CHCl—CH_3$ (III)

$C_6H_5—CCl_2—CHCl—CH_3$ (IV) $C_6H_5—CHCl—CCl_2—CH_3$ (V) $C_6H_5—CCl=CH—CH_2Cl$ (VI)

L'ordre de formation de ces composés apparaît dans le tableau ci-dessous où sont données les proportions des différents produits au fur et à mesure que la chloration se poursuit. Celle-ci a été effectuée sur le carbure pur à 28°C avec une lampe à iode de 1000 W.

Carbure inattaqué (%)	Monochlorures (%)	(I)	(II)	(III)	(IV), (V), (VI) et autres
27,5	65	0	1,5	6	0
0	34,5	13,5	4,5	29	18,5
0	4,5	16,5	5	33	41

Le composé (II) apparaît très vite mais les quantités formées restent faibles, il ne peut provenir que du monochlorure en β par rapport au noyau aromatique.

Le produit (III) est plus important; il provient, soit du monochlorure α, soit du β. Il est vraisemblable qu'il donne naissance aux composés (I), (IV) et (V). On a pu déterminer les proportions relatives des produits (IV), (V) et (VI) dans une expérience; elles ont été respectivement de 66,5, 20,5 et 13 %.

Partie expérimentale. — Les produits (I), (II) et (III) ont pu être isolés par chromatographie préparative en phase vapeur (colonne de 6 m, Chromosorb imprégné de LAC 728 à 10 %, température 170°C, pression 1,4 bar, vecteur hydrogène). Les glissements chimiques des différents protons aliphatiques sont donnés par rapport au TMS dans le tableau I.

TABLEAU I

	CH	CH_2	CH_3
$C_6H_5—CCl=CH—CH_3$	6,17.10⁻⁶	–	1,9 .10⁻⁶
$C_6H_5CH_2—CCl_2—CH_3$	–	3,54.10⁻⁶	2,02.10⁻⁶
$C_6H_5CHCl—CHCl—CH_3$ ...... (a, b)	*a* : 4,75.10⁻⁶ ; *b* : 4,22.10⁻⁶	–	1,55.10⁻⁶

Les composés (IV), (V), (VI) n'ont pas été isolés mais identifiés dans le spectre RMN du mélange. Les glissements chimiques, par rapport au TMS, des différents protons aliphatiques sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

	CH	CH_2	CH_3
$C_6H_5—CCl_2—CHCl—CH_3$	4,55.10⁻⁶	–	1,63.10⁻⁶
$C_6H_5—CHCl—CCl_2—CH_3$	5,14.10⁻⁶	–	2,15.10⁻⁶
$C_6H_5—CCl=CH—CH_3$	6,22.10⁻⁶	4,27.10⁻⁶	–

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) I. PARTCHAMAZAD et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 720.
(2) I. PARTCHAMAZAD et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 626.

Département de Chimie organique,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13ᵉ,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des métaux-carbonyles avec les systèmes conjugués : hydroformylation du* trans-*phényl*-1 *propène*-1. Note (*) de MM. **Richard Laï** et **Eugène Ucciani**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans les conditions de l'hydroformylation, le phényl-1 propène-1 conduit au propylbenzène et à trois aldéhydes. La proportion de chacun des constituants dépend de la nature du métal mis en jeu (Co ou Rh), de la nature des ligandes [CO seul ou CO + P $(C_6H_5)_3$] et de la température. En tenant compte de ces divers facteurs, il est possible d'orienter la réaction et d'obtenir avec un rendement élevé, soit le propylbenzène, soit le phényl-2 butanal.

L'hydroformylation des oléfines à structure conjuguée conduit, soit à des aldéhydes soit à des produits d'hydrogénation. Le résultat n'est pas toujours prévisible, car il dépend de nombreux facteurs : structure du composé mis en jeu, nature du complexe carbonylé et conditions opératoires.

Poursuivant nos recherches dans ce domaine [(1), (2)], nous avons abordé l'étude de l'hydroformylation du *trans* phényl-1 propène-1 **1** (propénylbenzène) par les complexes carbonylés du cobalt et du rhodium, de façon à préciser les effets d'un noyau aromatique sur la nature de la réaction et l'orientation de l'addition.

Dans les conditions de l'hydroformylation, le propénylbenzène peut, en principe, conduire à la formation de trois aldéhydes isomères **2**, **3** et **4**, ainsi qu'à celle du propylbenzène **5** :

$$C_6H_5—CH=CH—CH_3 \quad \textbf{1}$$

$$C_6H_5—CH\begin{cases}CHO\\C_2H_5\end{cases} \;\textbf{2}, \qquad C_6H_5—CH_2—CH\begin{cases}CHO\\CH_3\end{cases} \;\textbf{3}, \qquad C_6H_5(CH_2)_3CHO \;\textbf{4}$$

$$C_6H_5\,(CH_2)_2CH_3 \quad \textbf{5}$$

Le propénylbenzène est préparé par isomérisation de l'allylbenzène,

$$C_6H_5—CH_2—CH=CH_2,$$

au moyen de $Co_2\,(CO)_8$ à 190°C sous 160 bars de CO, dans un autoclave en acier inoxydable; rendement après distillation : 70 % environ. Les essais d'hydroformylation sont effectués dans le même autoclave. Les produits obtenus sont, dans tous les cas, analysés par chromatographie en phase gazeuse sur « Reoplex 400 » à 160°C. Les principaux constituants sont, au préalable, séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative et identifiés par leurs constantes usuelles et leurs spectres de RMN.

Pour cette étude nous avons mis en jeu, comme précurseur du catalyseur de la réaction, deux complexes carbonylés du cobalt : le dicobaltoctacarbonyle $Co_2\,(CO)_8$ (3) et le bis-(triphénylphosphine)-dicobalthexacarbonyle $[Co\,(CO)_3P\,(C_6H_5)_3]_2$ (4). Les complexes catalytiques du rhodium

ont été formés *in situ*, à partir de diverses combinaisons du métal : $RhCl_3$, 4 H_2O, rhodium métallique déposé sur alumine, chlorure de tris-(triphénylphosphine)-rhodium RhCl $[P(C_6H_5)_3]_3$.

Les résultats des essais auxquels nous avons procédé sont groupés dans le tableau dans lequel sont données également les conditions mises en œuvre. Ces résultats permettent d'apprécier, d'une part l'influence du métal, d'autre part l'influence de la modification de structure du complexe provoquée par insertion de triphénylphosphine.

TABLEAU

Hydroformylation du propénylbenzène

(Pression initiale : 200 bars; $p_{H_2} = p_{CO}$)

Précurseur	Conditions (¹)	Conditions Température (°C)	Conditions Durée (mn)	Résultats (²)	Résultats (³)	Résultats (⁴) 2	Résultats (⁴) 3	Résultats (⁴) 4
$Co_2(CO)_8$	1,00	140	85	87,2	5,2	2,7	1,5	1,0
$[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$	1,00	140	85	72,0	24,5	6,2	4,3	14,0
$RhCl_3$, 4 H_2O	1,00	170	530	8,3	19,1	8,8	8,1	2,2
Rh/alumine	0,11	140	65	12,7	85,8	42,3	34,3	9,2
Rh/alumine	0,11	90	150	5,7	94,3	67,9	24,5	1,9
Rh/alumine + $P(C_6H_5)_3$	0,11 / 2,00	90	70	2,3	92,2	80,3	11,9	0
RhCl $[P(C_6H_5)_3]_3$	0,13	90	70	2,9	95,7	79,3	16,4	0

(¹) Proportion molaire de précurseur (Moles ou atomes-grammes pour 100 moles de propénylbenzène).

(²) Taux d'hydrogénation (Moles de propylbenzène formées pour 100 moles de propénylbenzène mises en jeu).

(³) Taux d'hydroformation (Moles d'aldéhydes formées pour 100 moles de propénylbenzène mises en jeu).

(⁴) Répartition des isomères (Moles de chaque aldéhyde isomère pour 100 moles de propénylbenzène mises en jeu).

Dans le cas du cobalt, on constate tout d'abord que l'hydrogénation est la réaction principale, alors que dans le cas du rhodium c'est l'hydroformylation. Falbe [5] a observé le même phénomène lors de l'étude de l'hydroformylation du cinnamate d'éthyle; par contre, dans le cas du méthyl-3 butène-2 oate de méthyle, nous avons pu constater l'inverse [2] : ces observations font ressortir l'importance de la nature et de la structure du système conjugué sur l'orientation de la réaction. En présence de triphénylphosphine, l'hydrogénation est limitée et l'hydroformylation est favorisée, aussi bien dans le cas du cobalt que dans celui du rhodium.

La nature du métal et des coordinats affecte également la composition en isomères. Dans le cas du cobalt, l'isomère le plus ramifié est prépon-

dérant en l'absence de triphénylphosphine, alors que les proportions sont inversées et que l'isomère normal devient majoritaire en présence de triphénylphosphine. Dans le cas du rhodium on note toujours, ce qui est normal, que la formation de l'isomère non ramifié n'est pas favorisée. La nature du précurseur (sel, métal ou complexe) intervient à la fois sur la vitesse et sur la distribution des isomères. Le sel hydraté est peu actif, alors que le métal déposé sur alumine ou complexé l'est beaucoup plus. En l'absence de triphénylphosphine, la répartition entre les isomères branchés, **2** et **3**, est à peu près égale, mais elle est sous la dépendance de la température.

La triphénylphosphine dirige très nettement l'hydroformylation en favorisant la formation de l'isomère **2**. Cet effet est pratiquement indépendant de la façon dont la triphénylphosphine est introduite dans le milieu : ajoutée en même temps que le métal ou engagée dans une combinaison du métal.

Grâce à l'activité et à la sélectivité des complexes carbonylés du rhodium, nous avons pu préparer à partir du propénylbenzène, dans des conditions simples et douces, le phényl-2 butanal (isomère **2**) avec 80 % de rendement. Cet aldéhyde est facilement purifiable par distillation. Il ne s'agit pas d'un produit nouveau, mais les procédés utilisés jusqu'alors pour y accéder impliquent plusieurs étapes et les rendements sont toujours médiocres [(6), (7)].

Le fait que la réaction s'oriente vers l'hydrogénation ou vers l'hydroformylation selon les conditions s'explique assez bien par la stabilité des complexes qui se forment entre Co ou Rh et le propénylbenzène en début de réaction. Les complexes du rhodium, plus stables, peuvent évoluer normalement par insertion de CO vers la formation d'acylrhodiumcarbonyles, puis d'aldéhydes, alors que ceux du cobalt, moins stables, subissent une hydrogénolyse rapide conduisant au propylbenzène. Dans un cas comme dans l'autre, la triphénylphosphine stabilise les complexes intermédiaires et diminue l'importance de l'hydrogénolyse.

En ce qui concerne la distribution des isomères l'interprétation est plus délicate, car la triphénylphosphine ne semble pas jouer le même rôle selon le métal auquel elle est liée : avec le cobalt il y a orientation vers l'isomère normal et avec le rhodium vers l'isomère le plus ramifié. Dans le premier cas le résultat trouvé est conforme aux prévisions (8), dans le second il est inattendu, et il laisse présumer que la formation préférentielle d'un isomère est plutôt sous contrôle électronique que sous contrôle stérique, et ce particulièrement à basse température.

L'interprétation des présents résultats par les mécanismes généralement admis pour l'hydroformylation des oléfines (9) n'est pas totalement satisfaisante. Ces mécanismes impliquent la formation de complexes π et σ entre l'hydrure de métalcarbonyle, $HM(CO)_x$, et la double liaison.

Lorsque la double liaison fait partie d'un système dont les électrons sont délocalisés, l'hypothèse d'un complexe π allylique intermédiaire, que nous avons précédemment invoqué [2], semblerait mieux adaptée. Nous nous attachons actuellement à étayer cette hypothèse nouvelle par l'étude de l'hydroformylation d'autres modèles comportant un système conjugué réel ou virtuel.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) R. Laï, M. Jouve et E. Ucciani, Observations non publiées; M. Jouve, *Thèse de 3e cycle*, Marseille, juin 1970.

(2) R. Laï, M. Derbesy et E. Ucciani, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1588.

(3) I. Wender, H. W. Sternberg, S. Metlin et M. Orchin, *Inorganic Syntheses*, Mc Graw-Hill, New York, V, 1957, p. 190.

(4) L. H. Slaugh et R. D. Mullineaux, *J. Organometal. Chem.*, 13, 1968, p. 469.

(5) J. Falbe et N. Huppes, *Brennstoff. Chemie*, 48, 1967, p. 46.

(6) R. Stoermer, *Chem. Ber.*, 39, 1906, p. 2288.

(7) D. J. Cram et R. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3871.

(8) J. Falbe, *Synthesen mit Kohlenmonoxyd*, Springer-Verlag, Berlin, 1967, p. 33.

(9) R. F. Heck et D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4023.

Laboratoire de Chimie des Corps gras,
Département de Chimie organique,
U. E. R. de Chimie,
Université de Provence,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille*, 3e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel alcaloïde-ester isolé du* Sarothamnus patens *(L.) Webb.* [Cytisus striatus *(Hill) Rothm.*], *l'iso-cinévanine* (1), Note (*) de MM. **Guy Faugeras**, **René-Raymond Paris** et **Enrique Valdes-Bermejo**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un nouvel alcaloïde-ester, l'iso-cinévanine, a été isolé des rameaux du *Sarothamnus patens* (L.) Webb [*Cytisus striatus* (Hill) Rothm.], Légumineuses. L'identification de ses produits d'hydrolyse alcaline et l'interprétation de ses spectres ultraviolet, infrarouge et de masse montrent qu'il s'agit de l'isovanilloyl-oxy-13 lupanine.

Dans le cadre de nos recherches phytochimiques sur les Légumineuses, un récent travail a été consacré à une Génistée espagnole, le *Sarothamnus catalaunicus* Webb, dont le contenu alcaloïdique s'est révélé particulièrement intéressant (6). Des essais préliminaires ayant montré ses affinités chimiques avec le *Sarothamnus patens* (L.) Webb [*Cytisus striatus* (Hill) Rothm.] (5), endémique des régions occidentales de la Péninsule ibérique, l'étude approfondie de cette dernière espèce a été entreprise (2). Ce travail a permis d'extraire, à côté de plusieurs alcaloïdes quinolizidiques déjà connus, une base différente de toutes celles qui ont été décrites chez les Légumineuses.

N
13
OH
3'
4'
OCH₃
N
O—C—
O
O

Iso-cinévanine

Ce nouvel alcaloïde a pu être isolé par chromatographie sur couche mince (CCM) préparative, à partir d'un échantillon de jeunes rameaux chlorophylliens récoltés en décembre 1970 dans la Province de Pontevedra, en Espagne. Pour cela, un extrait éthéro-ammoniacal est préparé; le résidu de cet extrait est ensuite fractionné sur couche mince de silice en utilisant le mélange cyclohexane-diéthylamine 70-30 v/v. La zone de R_f 0,07-0,10 est éluée au chloroforme et l'éluat est purifié par passage sur une petite colonne d'alumine. La solution chloroformique abandonne par évaporation des cristaux incolores en oursins (F 210-211°, microscope « Reichert »).

Hydrolysé par la soude en milieu hydroalcoolique à 100°, le constituant isolé se scinde, d'une part en une alcamine identifiée à l'hydroxy-13 lupanine (R_f en CCM) et, d'autre part, en un acide-phénol identifié à l'acide iso-vanillique (R_f en CCM, spectre ultraviolet superposable). Ce nouvel ester se distingue facilement des alcaloïdes voisins par ses R_f en chromatographie,

notamment sur silice : 0,40 avec le mélange cyclohexane-chlorure de méthylène-diéthylamine, 4-4-2 v/v ([4]). Son spectre, établi dans l'alcool à 96^{c}, présente deux maximums : principal à 260 nm et secondaire à 288 nm. Par addition de soude un important effet bathochrome est constaté (λ_{max} 322 nm, épaulement à 264 nm), confirmant la présence d'un —OH phénolique libre. Son spectre infrarouge (pastilles de KBr) montre les bandes caractéristiques du noyau *trans*-quinolizidine (2 770 et 2 810 cm^{-1}) et des groupes lactame (1610 cm^{-1}), ester (1720 cm^{-1}) et hydroxyle (3160 cm^{-1}). Son spectre de masse a pour principaux pics (*m/e*) : 414, 302, 246, 231, 168, 151, 148, 134, 112, 95, 96, 82, 67 et 55, ce qui confirme le poids moléculaire (M^{+} 414) et la structure de la molécule. Le pic de base très intense correspond à l'ion (alcamine-OH_2, *m/e* 246) et la fraction acide apparaît sous forme d'un pic de faible intensité (*m/e* 168). Ces résultats montrent que le constituant isolé est l'isovanilloyl-oxy-13 lupanine ou (hydroxy-3′ méthoxy-4′ benzoyl-)oxy-13 lupanine. Ce nouvel alcaloïde-ester est tout à fait semblable aux autres composés de la même série ([4]) qu'il vient compléter. En particulier, il est très proche de la cinévanine du *Genista cinerea* DC ([3]) dont il ne diffère que par les positions respectives des groupes —OH et —OCH_3 sur le noyau aromatique. C'est pourquoi, nous proposons de l'appeler : iso-cinévanine.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

([1]) Alcaloïdes et polyphénols des Légumineuses XXV. Pour la Note XXIV *voir*, ([6]).

([2]) Avec la collaboration technique de Mme M. Leblond.

([3]) G. Faugeras, *Ann. Pharm. fr.*, 29, 1971, p. 241.

([4]) G. Faugeras et R. R. Paris, *Pl. méd. et phyt.*, 5, 1971, p. 134.

([5]) G. Faugeras et R. R. Paris, *Boissiera*, 19, 1971, p. 201.

([6]) G. Faugeras et R. R. Paris, *An. Real. Soc. esp. Fis. Quim.*, 1971 (à paraître).

Laboratoire de Matière médicale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques
de l'Université René Descartes,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des alkylamines avec les iodures de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium diversement substitués sur l'azote.* Note (*) de M. Alain Reliquet et M[lle] Françoise Clesse, présentée par M. Henri Normant.

La monométhylamine et la diéthylamine opposées aux iodures de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium diversement substitués sur l'azote conduisent respectivement aux sels de N-(aryl-3 méthylamino-3 allylidène) méthylammonium et de N-(aryl-3 diéthylamino-3 allylidène) diéthylammonium résultant de la substitution du groupement méthylthio par l'amine et d'une transamination avec les exceptions suivantes dans les conditions de l'expérience : la transamination n'a pas lieu avec la méthylamine comme réactif lorsque l'iodure est substitué par une amine secondaire cyclique et avec la diéthylamine lorsque l'iodure est substitué par une alkylamine.

Une Note précédente ([1]) a relaté la réaction de la diméthylamine avec les iodures de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium substitués sur l'azote (I) ([2]) : le traitement par l'acide perchlorique du produit brut résultant a permis d'isoler les perchlorates de N-(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium (II). La réaction de substitution du groupement $-SCH_3$ s'accompagne de la transamination du groupement $=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R'}$, quelle que soit sa nature :

$$\underset{(I)}{Ar-\underset{|}{\overset{SCH_3}{C}}=CH-CH=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R'}\ I^-} \xrightarrow[HClO_4]{HN(CH_3)_2} \underset{(II)}{Ar-\overset{N(CH_3)_2}{C}\overset{+}{\cdots}CH\cdots CH\cdots N(CH_3)_2\ ClO_4^-}$$

1. La monométhylamine opposée aux iodures (I) a le même comportement que la diméthylamine lorsque $=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R'}$ dérive de la diméthylamine, de la diéthylamine ou d'arylamines. Lorsque $=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R'}$ dérive d'une amine alicyclique, la réaction de l'iodure avec la monométhylamine se limite à la substitution du groupement $-SCH_3$:

$$(I) \xrightarrow{H_2NCH_3} \underset{(III)}{Ar-\overset{N(H)CH_3}{C}\overset{+}{\cdots}CH\cdots CH\cdots N\langle^{H}_{CH_3}\ X^-}$$

$=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R'}$: diméthylammonium, diéthylammonium, arylammonium.

$$(I) \xrightarrow{H_2NCH_3} \underset{(IV)}{Ar-\overset{N(H)CH_3}{C}\overset{+}{\cdots}CH\cdots CH\cdots N\langle^{R}_{R'}\ X^-}$$

$=\overset{+}{N}\langle^{R}_{R'}$: $=\overset{+}{N}$(pyrrolidinium), $=\overset{+}{N}$(pipéridinium), $=\overset{+}{N}$(morpholinium, O)

Les composés (III) et (IV) ont été obtenus, soit sous forme d'iodures, soit sous forme de perchlorates; le perchlorate résulte du traitement de l'iodure par l'acide perchlorique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

$$\mathrm{Ar{-}C(\overset{+}{N}H\,CH_3){-}CH{-}CH{-}N}\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\quad X^-$$

Ar	$-N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$	X^-	F (°C)	Rdt (%)
p-tolyle.............	Pyrrolidino	Perchlorate	242–243	52
	Pipéridino	»	211–212	43
	Morpholino	»	121–123	36
p-anisyle............	Méthylamino	Iodure	175–176	46
	Pyrrolidino	»	248–250	50
	Pipéridino	Perchlorate	190–200	48
	Morpholino	»	146–147	39

2. Comme précédemment, lorsque $=\overset{+}{N}<$ dérive d'une arylamine, la diéthylamine provoque à la fois la substitution et la transamination. Lorsque $=\overset{+}{N}<$ dérive d'une alkylamine, ce groupement est conservé;

TABLEAU II

$$\mathrm{Ar{-}C(\overset{+}{N}(C_2H_5)_2){-}CH{-}CH{-}N}\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\quad X^-$$

Ar	$-N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$	X^-	F (°C)	Rdt (%)
p-tolyle...........	Diméthylamino	Iodure	165–166	89
	Pyrrolidino	Perchlorate	121–123	22
	Pipéridino	»	130–133	72
	Morpholino	»	139–140	77
p-anisyle..........	Méthylamino	»	93– 95	53
	Diméthylamino	»	104–105	73
	Diéthylamino	»	121–122	76
	Pyrrolidino	»	108–110	50
	Pipéridino	Iodure	148–150	88
	Morpholino	Perchlorate	139–141	39

le groupement méthylthio seul est substitué :

$$(I) \xrightarrow{HN(C_2H_5)_2} Ar{-}\overset{N(C_2H_5)_2}{\overset{|}{C}}{-}CH{-}CH{-}\overset{+}{N}(C_2H_5)_2 \quad X^- \quad (V)$$

$=\overset{+}{N}<$: arylammonium

$$(I) \xrightarrow{HN(C_2H_5)_2} Ar{-}\overset{N(C_2H_5)_2}{\overset{|}{C}}{-}CH{-}CH{-}\overset{+}{N}RR' \quad X^- \quad (VI)$$

$=\overset{+}{N}<$: alkylammonium

Les résultats relatifs aux composés (V) et (VI) sont rassemblés dans le tableau II.

3. Par action des amines alicycliques (pyrrolidine, pipéridine, morpholine), seuls les sels d'allylidène-ammonium (VII) symétriquement substitués par les radicaux aminés sur les carbones 1 et 3 ont été identifiés avec certitude :

$$Ar{-}\overset{SCH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}\overset{+}{N}R_2 \quad I^- \xrightarrow[X^-]{HNR_2} Ar{-}\overset{NR_2}{\overset{|}{C}}{-}CH{-}CH{-}\overset{+}{N}R_2 \quad X^- \quad (VII)$$

$-NR_2$: pyrrolidino, pipéridino, morpholino.

Des recoupements de structure ont été obtenus pour les sels (VII) en faisant réagir les mêmes amines sur des aryl-3 méthylthio-3 propénals

TABLEAU III

$$Ar{-}\overset{NR_2}{\overset{|}{C}}{-}CH{-}CH{-}\overset{+}{N}R_2 \quad X^-$$

Ar	$-NR_2$	X^-	F (°C)	M (*)	Rdt (%)
p-tolyle	Pipéridino	Triiodure	124–125	A	13
	Morpholino	Iodure	292–293	A	86
p-anisyle	Pyrrolidino	Triiodure	96– 98	B	16
	Pipéridino	»	105–107	A	8
				B	22
	Morpholino	Perchlorate	184–186	A	85

(*) Méthode A : à partir des sels (I) avec R = R'; méthode B : à partir des propénals (VIII).

(VIII) en solution éthanolique, en présence d'acide acétique :

$$\underset{\text{(VIII)}}{\text{Ar-}\overset{\overset{\displaystyle SCH_3}{|}}{C}\text{=CH-CHO}} \xrightarrow[HX]{HN\begin{smallmatrix}R\\R\end{smallmatrix}} \text{(VII)}$$

Les sels (VII) sont isolés sous forme d'iodures, de perchlorates ou de triiodures. Le triiodure résulte du traitement du perchlorate par l'acide iodhydrique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Tous les essais ont été effectués avec de larges excès d'amine. Les rendements indiqués sont calculés à partir de (I) ou de (VIII). Des essais complémentaires actuellement en cours, nous espérons déduire des explications rationnelles pour les résultats mentionnés.

(*) Séance du 4 octobre 1971.

(1) F. Clesse, A. Reliquet et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1049.

(2) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 326.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'hétérocycles azotés par réduction électrochimique de dérivés nitrés aromatiques.* Note (*) de MM. **André Tallec**, **Georges Mennereau** et **Gilbert Robic**, présentée par M. Henri Normant.

Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, de composés du type (o-$NO_2C_6H_4$)—X—COOH, (o-$NO_2C_6H_4$)—X—CHR—COOH et de l'acide o-nitrophénylpyruvique; obtention quantitative d'acides hydroxamiques cycliques à cinq ou six chaînons.

Les nitrobenzènes substitués en ortho par des groupements contenant le radical carboxy conduisent, par réduction chimique : soit à un lactame résultant de la déshydratation interne de l'aniline; soit plus difficilement [(1), (2)], à un acide hydroxamique cyclique correspondant au stade de réduction phénylhydroxylamine.

Ce dernier stade peut être obtenu sélectivement par réduction électrochimique à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure. Le milieu le plus favorable est constitué par un mélange de H_2SO_4N + éthanol (1/1), dans lequel on évite des réactions secondaires. Par contre, dans ces conditions, en raison de la facilité de déshydratation de l'hydroxylamine, la préparation des lactames s'effectue toujours avec de mauvais rendements.

Les composés étudiés conduisent à des hétérocycles à cinq ou six chaînons:

(*a*) (*b*)

(**1** : X = CH_2; **2** : X = CHOH; **3** : X = CO).

(*a*) (*b*)

(**4** : X = O, R = H; **5** : X = O, R = CH_3; **6** : X = S, R = H; **7** : X = CO, R = H)

1. Études préliminaires. — Les polarogrammes font apparaître deux vagues de réduction à 4 puis 2 F/mole, suivies, dans le cas des composés **3** et **7**, d'une vague supplémentaire de hauteur mal définie, imputable à la réduction du groupement earbonyle; cette dernière est toujours très proche de la vague de décharge des protons.

Pour un potentiel cathodique de — 400 mV E. C. S., les résultats coulométriques sont de 4 F/mole. La solution obtenue ne contient plus de produit réductible, même à potentiel plus négatif, dans les conditions utilisées; l'hydroxylamine formée s'est donc transformée.

En opérant directement à potentiel très négatif (—900 mV E. C. S.), la coulométrie est nettement déficitaire par rapport aux 6 F théoriques (dans le cas de l'acide *o*-nitrophénylglyoxylique **3**, le résultat de 7,1 F/mole implique l'attaque simultanée d'un carbonyle). A ce potentiel, il existe donc, au niveau du stade phénylhydroxylamine, une compétition entre cyclisation et réduction, qui interdit la préparation quantitative des lactames. Le choix d'un milieu moins acide limite encore la vitesse de réduction sans diminuer sensiblement la rapidité de la cyclisation.

2. Électrolyses préparatives. — 2.1. Les réductions préparatives, effectuées à la température ordinaire, sur environ 5.10^{-3} mole de dérivé

Tableau I

Caractéristiques des acides hydroxamiques

Composé réduit acide (*o*-nitro)-	Acide hydroxamique obtenu N°	Nom	F (°C)	Spectre infrarouge (dans CCl_4)
phénylacétique........	**1** *a*	N-hydroxy oxindole	201 [3]	Massif entre 3 400 et 2 800 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ = 1700 cm^{-1}
mandélique...........	**2** *a*	N-hydroxy dioxindole	192 [4]	Insoluble
phénylglyoxylique.....	**3** *a*	N-hydroxy isatine	200 [5]	ν_{OH} = 3 520 cm^{-1} (fine) $\nu_{C=O}$ = 1712, 1740 et 1762 cm^{-1}
phénoxyacétique......	**4** *a*	Dihydro-3.4 hydroxy-4 oxo-3 benzoxazine-1.4 ($C_8H_7O_3N$)	173	ν_{OH} = 3 349 cm^{-1} (large) $\nu_{C=O}$ = 1681 cm^{-1}
phénoxy-2 propionique.	**5** *a*	Méthyl-2 dihydro-3.4 hydroxy-4 oxo-3 benzoxazine-1.4 ($C_9H_9O_3N$)	152	ν_{OH} = 3 341 cm^{-1} (large) $\nu_{C=O}$ = 1673 cm^{-1}
phénylthioacétique.....	**6** *a*	Dihydro-3.4 hydroxy-4 oxo-3 benzothiazine-1.4	151 [2]	ν_{OH} = 3 304 cm^{-1} (large) $\nu_{C=O}$ = 1652 cm^{-1}
benzoylacétique.......	**7** *a*	Tétrahydro-1.2.3.4 hydroxy-1 dioxo-2.4 quinoléine	275 [1]	Insoluble

nitré, confirment les résultats coulométriques. Dans tous les cas, à — 400 mV E. C. S., les acides hydroxamiques (tableau I), sont isolés à l'état pur avec des rendements supérieurs à 90 %. A potentiel très négatif,

ces mêmes composés sont obtenus, mélangés aux lactames correspondants (tableau II); la proportion de ces derniers excède rarement 20 %. Dans le cas de l'acide *o*-nitrophénylglyoxylique **3**, l'obtention de dioxindole **2** *b* montre que le carbonyle juxtanucléaire est également réduit.

L'étude comparative des spectres infrarouges de ces deux séries de composés (tableaux I et II) fait apparaître, chez les acides hydroxamiques, des associations intramoléculaires.

TABLEAU II

Caractéristiques des lactames

Composé réduit : acide (*o*-nitro)-	Lactame obtenu			
	N°	Nom	F (°C)	Spectre infrarouge (dans CCl_4)
phénylacétique........	**1** *b*	Oxindole	126 [6]	ν_{NH} = 3 456 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ = 1739 et 1714 cm^{-1}
mandélique et phényiglyoxylique.........	**2** *b*	Dioxindole	164 [7]	ν_{NH} = 3 442 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ = 1768 et 1746 cm^{-1}
phénoxyacétique......	**4** *b*	Dihydro-3.4 oxo-3 benzoxazine-1.4	174 [8]	ν_{NH} = 3 416 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ = 1720 et 1699 cm^{-1}
phénoxy-2 propionique.	**5** *b*	Méthyl-2 dihydro-3.4 oxo-3 benzoxazine-1.4	144 [9]	ν_{NH} = 3 416 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ = 1720 et 1695 cm^{-1}
phénylthioacétique....	**6** *b*	Dihydro-3.4 oxo-3 benzothiazine-1.4	168 [10]	ν_{NH} = 3 412 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ = 1707 et 1679 cm^{-1}
benzoylacétique.......	**7** *b*	Tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 quinoléine	345 [2]	Insoluble

2.2. *Remarques.* — *a*. Les composés **1** *a* et **4** *a* sont également obtenus par réduction, dans les mêmes conditions, respectivement de l'*o*-nitrophénylacétamide et de l'*o*-nitrophénoxyacétamide ($C_8H_8O_4N_2$, F 188°C). Les hétérocycles (*a*), provenant de la réduction à 4 F/mole, se forment donc très probablement par élimination de l'hydrogène lié à l'azote du groupement NHOH et du radical OH du groupement carboxylique.

b. Pour comparaison, la réduction de l'acide (*o*-nitrophénoxy)-3 propionique, isomère de **5**, à — 300 mV E. C. S., consomme environ 5 F/mole; la solution obtenue est très colorée et contient de l'*o*-aminophénol. Ce cas de réduction-élimination, que l'on doit rapprocher de celui des *o*-alcoxynitrobenzènes [11], est vraisemblablement lié au fait que l'acide considéré conduirait à des hétérocycles à sept chaînons.

c. En milieu acide comme en milieu neutre, l'*o*-nitrophénylglycine, (o-$NO_2C_6H_4$)—NH—CH_2—COOH, se comporte comme l'*o*-nitraniline [11] : la

réduction consomme 6 F/mole, quel que soit le potentiel imposé à la cathode. Le seul produit que l'on peut obtenir est alors la tétrahydro-1.2.3.4 oxo-2 quinoxaline, F 140°C [12].

2.3. Dans le cas particulier de l'acide *o*-nitrophénylpyruvique **8**, la déshydratation qui conduit à l'un ou l'autre des hétérocycles fait intervenir l'oxhydrile de la forme énolique, tautomère de l'acide α-cétonique :

(*a*) **8** (*b*)

On obtient :

— par réduction à 4 F, l'hydroxy-1 carboxy-2 indole, (**8** *a*), F 185°C [Coutts [2] donne F 167°C]. Spectre infrarouge, dans CCl_4 : massif entre 3 400 et 3 100 cm^{-1}, $\nu_{OH} = 3529\ cm^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1702\ cm^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1657\ cm^{-1}$. Spectre de RMN, dans $CD_3—CO—CD_3$: un singulet $\delta = 7{,}1$; un multiplet $\delta = 7{,}9$; un singulet (2 protons-OH non séparés) $\delta = 9{,}1$ ($\delta.10^{-6}$ exprimé par rapport à la référence interne : T. M. S.);

— par réduction à 6 F, le carboxy-2 indole (**8** *b*), F 206°C [13]. Spectre infrarouge, dans CCl_4 : $\nu_{OH} = 3\,537\ cm^{-1}$; $\nu_{NH} = 3\,465\ cm^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1731\ cm^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1683\ cm^{-1}$.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) R. T. Coutts, M. Hooper et D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 5058.
(2) R. T. Coutts et D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4610.
(3) W. B. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 221.
(4) G. Heller, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 473.
(5) F. Arndt, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 1634.
(6) F. S. Dicaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1420.
(7) G. Heller, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 949.
(8) H. Wheleer et J. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1898, p. 559.
(9) C. A. Bischoff, *Chem. Ber.*, 33, 1900, p. 1593.
(10) M. Claasz, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 751.
(11) M. Le Guyader, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1858.
(12) W. H. Perkin et G. C. Riley, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2399.
(13) W. J. Brehm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3541.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie du réarrangement de Claisen. Action de l'orthoacétate d'éthyle sur les énynols.* Note (*) de M. **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

L'interaction 1-3 d'un éthynyle et d'un éthoxyle dans l'état de transition chaise, pseudo-cyclohexanique, conduit aux esters ényniques *trans* ou Z majoritaires. La stéréosélectivité du réarrangement reste faible.

Nous avons déjà signalé ([1a]) le fait que les énynols (I_a), transéthérifiés par l'éthoxyéthène, conduisent à un mélange d'énynals (II_a) *cis* 40 % et *trans* 60 % en moyenne.

$$\underset{(I_{a,b})}{CH_3—C{\equiv}C—\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OA}{|}}{C}}—CH{=}CH_2} \xrightarrow[-EtOH]{Et-O-CH=CH_2} (I_c) \rightarrow \underset{(II)}{CH_3—C{\equiv}C—\overset{\overset{R}{|}}{C}{=}CH—CH_2—CH_2CHO}$$

	R	A
a	H	H
b	CH_3	H
c	H	$CH{=}CH_2$
d	H	$\underset{\underset{OEt}{\mid}}{C}{=}CH_2$
e	CH_3	$\underset{\underset{OEt}{\mid}}{C}{=}CH_2$

Le réarrangement de l'éther (I_c), non isolé, a lieu selon un état de transition cyclique auquel on peut appliquer, avec une bonne approximation ([2]), certaines données de l'analyse conformationnelle.

La faible différence d'énergie des conformations axiale et équatoriale du groupe éthynyle, 0,18 kcal/mole, dans (I_c), peut expliquer la stéréosélectivité pratiquement nulle de la transposition.

L'énynol tertiaire (I_b) conduit au dérivé (II_b) Z grâce à l'encombrement du méthyle.

L'action de l'orthoacétate d'éthyle sur les alcools allyliques permet d'augmenter la sélectivité ([3]), en conduisant à des esters γ-éthyléniques exclusivement *trans*. Ceci est dû aux interactions de type 1-3, apportées par le groupe éthoxyle, qui se développent dans l'état de transition.

Nous avons soumis les énynols (I_a) et (I_b) à l'action de l'orthoacétate d'éthyle. La stéréosélectivité du réarrangement est meilleure mais reste cependant assez faible.

$$(I_{a,b}) \xrightarrow[-EtOH]{H_3C-CH(OEt)_3} (I_{d,e}) \rightarrow \underset{(III)}{H_3C—C{\equiv}C—\overset{\overset{R}{|}}{C}{=}CH—CH_2—CH_2—COOEt}$$

Nous obtenons en moyenne 12 à 15 % de (III_a) *cis* [par rapport à (II_a) *cis* 40 %...], ce qui suppose une interaction relativement importante [dans (I_d)] de l'éthynyle et de l'éthoxyle. La différence d'énergie des deux conformations, dans l'état de transition, serait de l'ordre de 1,2 kcal/mole.

Il est intéressant de noter que la sélectivité diminue dans le cas de l'énynol tertiaire (I_b), puisque cette fois [par rapport au cas de (I_c)] l'interaction éthynyle-éthoxyde intervient. Nous obtenons environ 8 à 9 % d'isomère (III_b) E. [L'attribution de structure, bien que très probable, difficile en RMN, a été faite par comparaison avec les spectres de (III_b) Z, du Me-5 octène-4 Z yne-6 al ([1b]), et d'après l'ordre d'élution en c. p. v.]

On doit noter que les conditions d'obtention des esters (III) (140°, 2 h, solution diluée) sont notablement différentes de celles des aldéhydes (II) (35°, 12 h, solution diluée), ce qui doit entraîner certaines réserves dans l'approximation et la comparaison des énergies des différentes conformations.

Nous donnons ci-dessous quelques constantes relatives aux esters (III).

Esters (III)

(III)	É (°C/mm Hg)	n_D	δ(CH) (cm^{-1})	J (H.H) (c/s)	δ$\underline{H}$ (C_4) (10^{-3})	Ordre d'élution (SE 30)	λ (EtOH) max (m μ)	ε
a cis.....	$52/_{0,02}$	$25/_{1,4725}$	745	10,5	5,75	1	225	12 500
a trans...	»	»	955	16	5,91	2	227	13 500
b Z......	$55/_{0,01}$	$27/_{1,4655}$	–	–	5,53	1	225	4 700
b E......	»	»	–	–	5,52	2	–	–

Le rendement en esters (III_b) est faible (25 % environ). La réaction de (I_b) avec l'éthoxyéthène était également très lente.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

([1]) *a*. S. Bancel et P. Cresson, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2161; *b*. J. Corbier et P. Cresson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 695.

([2]) D. J. Faulkner, *Synthesis*, 1971, (4), p. 179 (et réf. citées).

([3]) W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brockson, T. Li, D. J. Faulkner et M. R. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, (3), 1970, p. 741.

Laboratoire de Synthèse organique,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexe isolé à la suite de l'action du chlorure de térephtaloyle sur l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note (*) de MM. **Thomas Rüll** et **Georges Le Strat**, présentée par M. Henri Normant.

On isole un complexe solide formé de 3 mol de HMPT et de 1 mol de chlorure de térephtaloyle se décomposant lors du chauffage en donnant le N, N, N', N'-tétraméthyltérephtaloyldiamide.

La formation de complexes entre l'hexaméthylphosphotriamide et les chlorures d'acide minéraux a déjà été signalée dans la littérature [(1), (2)]. Lors d'essais effectués pour préparer des polyamides secondaires, nous avons observé la précipitation d'un complexe de ce type par l'action du chlorure de térephtaloyle sur le HMPT utilisé comme solvant. L'analyse de ce composé (F 170-176° en tube capillaire) correspond à la formule (I).

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\right]_2\underset{\underset{O}{\|}}{-P-}\underset{Cl^{(-)}}{\overset{CH_3\ \ CH_3}{N^{(+)}}}-Co-_{(p)}C_6H_4-CO-\underset{Cl^{(-)}}{\overset{CH_3\ \ CH_3}{N^{(+)}}}\underset{\underset{O}{\|}}{-P-}\left[N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right]_2\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\right]_3-P{=}O$$

I

La microanalyse a été effectuée après séchage de 10 jours sous 0,2 mm à la température ambiante.

$C_{26}H_{58}N_9P_3O_2Cl_2$ (P. M. 740,59), calculé %, C 42,16; H 7,89; N 17,02; Cl 9,57; trouvé %, C 41,93; H 7,90; N 17,18; Cl 9,45.

Les données spectroscopiques sont en accord avec cette structure.

Sur le spectre RMN on observe des singulets à 7,56, 4,7, 3,15 et $3{,}02.10^{-6}$, dont l'intensité est dans le rapport 2 : 21 : 3 : 3. On peut attribuer aux 4 protons aromatiques le singulet à $7{,}56.10^{-6}$ et aux 54 protons des groupes méthyle situés sur les 9 atomes d'azote les singulets à 4,7, 3,15 et $3{,}02.10^{-6}$. Deux de ces atomes d'azote se trouvent sous forme d'amide, ce qui explique que quatre groupes méthyle (12 protons) soient plus blindés que les autres.

Le spectre infrarouge présente les bandes des CH aromatiques à 3 015 cm^{-1}, les bandes des groupes méthyle à 2 930 et 2 780 cm^{-1}, la fréquence caractéristique du carbonyle des amides à 1620 cm^{-1}, la double liaison P=O à 1260 cm^{-1}, et enfin la bande caractéristiques du noyau aromatique disubstitué en para à 856 cm^{-1}.

Si on chauffe ce complexe (ce que nous avons fait lors de nos premiers essais de séchage pour la microanalyse), on observe une décomposition déjà indiquée par H. Normant (3) et il se forme un nouveau produit dont l'analyse correspond à celle du N, N, N', N'-tétraméthyltérephtaloyldiamide. $C_{12}H_{16}N_2O_2$ (P. M. 220,26 %), calculé %, C 65,5; H 7,32; N 12,72; trouvé %, C 65,33; H 7,04; N 12,69. Le point de fusion F 200° (Kof.) est

identique à celui qui est décrit dans la littérature (4). Ce produit résulte vraisemblablement d'une attaque nucléophile de l'ion chlorure sur le phosphore, le chlore se substituant aux groupes diméthylamino suivant les réactions ci-dessous :

$$(\rangle N)_2P(=O)-N^{(+)}\langle\ -CO-_{(p)}C_6H_4-CO-N^{(+)}\langle\ -P(=O)(N\langle)_2 \quad 2\,Cl^{(-)}$$

$$\rightleftharpoons (\rangle N)_2P^{(+)}(=O)-N\langle -CO-_{(p)}C_6H_4-CO-N\langle -P^{(+)}(=O)(N\langle)_2 \quad 2\,Cl^{(-)}$$

$$\downarrow$$

$$2\,(\rangle N)_2P(Cl)=O + \rangle N-CO-_{(p)}C_6H_4-CO-N\langle$$

L'attaque nucléophile de l'hexaméthylphosphotriamide sur les chlorures d'acide était surtout connue dans le cas des acides minéraux. Notre observation a confirmé la généralité de la réaction en ce qui concerne les halogénures d'acides organiques aromatiques.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

(2) P. LESTER (Pest Control Ldt), Brevet américain n° 2.678.335 (dép. Angleterre le 4 mars 1952; dél. le 11 mai 1954).

(3) Réf. (1), p. 796.

(4) H. B. KOSTENDAUER et T. HIGUCHI, *J. Amer. pharm. Assoc.*, 45, 1956, p. 810.

Centre de Recherches-Aquitaine-Organico,
B. P. n° 25,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Stérols à 26 atomes de carbone du Tunicier* Halocynthia roretzi ([1]). Note (*) de M. **Antonio Alcaide**, Mlle **Jacqueline Viala**, Mme **Françoise Pinte**, MM. **Masao Itoh**, **Tadasi Nomura** et **Michel Barbier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Trois stérols à 26 atomes de carbone sont isolés du Tunicier *Halocynthia roretzi*. Les hypothèses de structure 1, 2 et 3 dans lesquelles la stéréochimie n'est pas entièrement établie, sont proposées pour ces substances.

L'existence de stérols à 26 atomes de carbone chez les Invertébrés marins est connue depuis plusieurs années ([2]). Récemment, Idler et coll. ont isolé le nor-24 cholestadiène-5,22 ol-3 β (1) du Mollusque *Placopecten magellanicus* [([3]), ([4])]. La synthèse de cette substance vient d'être décrite par Unrau et coll. ([5]). De tels stérols ont été trouvés dans un phytoplancton marin ([6]) et sont donc présents à la base de la chaîne alimentaire. Nous rapportons maintenant l'isolement de trois stérols C_{26} du Tunicier *Halocynthia roretzi*. Les structures 1, 2 et 3 sont proposées comme hypothèse de travail, les faibles quantités obtenues n'ayant pas permis de préciser certains points de stéréochimie. Une analyse des stérols du même animal a été publiée par Takagi et coll. ([7]); la répétition à partir d'extraits de muscles montre une composition différente, mettant ainsi en évidence le rôle du contenu des viscères ([8]).

Les stérols du muscle de *Halocynthia roretzi* sont extraits par l'éthanol et l'éther puis précipités par la digitonine après saponification. La chromatographie sur couche mince (CCM) sépare quatre zones de R_f 0,20 (*a*), 0,45 (*b*), 0,65 (*c*), 0,75 (*d*) sur $Al_2O_3/AgNO_3$ 3 : 1 en développant par CH_2Cl_2-éther de pétrole-acétone 6: 3: 1 (observations en lumière ultraviolette après pulvérisation d'une solution de fluorescéine). Ces composés sont isolés par CCM préparatives. En utilisant les résultats de la CCM, de la chromatographie gaz-liquide (CGL), de la spectrométrie de masse ([9]) et en comparant avec des échantillons authentiques, on montre que (*a*) contient le méthylène-24 cholestérol, (*b*) est un mélange de stérols Δ_5, (*c*) est un mélange de stérols Δ_7 et de stanols, (*d*) contient des méthylstérols. Les stérols C_{26} sont observées dans (*b*) et (*c*) (spectrométrie de masse et CGL des propionates sur colonne de OV 101 à 1 % et à 240°C, *voir* tableau).

Stérol 1. — Les propionates des stérols (*b*) sont soumis à une CCM préparative sur $Al_2O_3/AgNO_3$ 3 : 1 en développant par hexane-benzène 10 : 3. On sépare quatre zones de R_f 0,25 (*e*), 0,55 (*f*), 0,60 (*g*) et 0,80 (*h*). (*e*) est identifié au fucostérol; *f* est un mélange de stérols C_{26} et C_{27}; (*g*) est constitué par des stérols C_{28} di-insaturés, (*h*) est le cholestérol. L'isolement final de (1) est réalisé par CGL des propionates de (*f*); il représente environ 8 % des stérols Δ_5 totaux. Le spectre de masse est en accord avec un propionate

de stérol Δ_5 ayant 26 atomes de carbone : m/*e* 352 (M-74) 337 (M-74-15) 255 (M-74-chaîne latérale C_7H_{13}), etc. La réaction de Liebermann est positive. Le spectre de RMN [10] est identique à celui publié par Idler et coll. [3], en particulier en ce qui concerne la position de la double liaison dans la chaîne latérale.

Stérol 2. — Ce second stérol C_{26} est obtenu du mélange de stérols Δ_7 et de stanols mentionné ci-dessus comme (*c*). L'isolement final est réalisé par CGL. Le spectre de masse montre un ion moléculaire à *m/e* 428 (propionate d'un stérol C_{26} mono-insaturé n'ayant pas de double liaison en Δ_5). L'insaturation est dans la chaîne latérale; un ion abondant à *m/e* 358

HO HO H HO

1 2 3

(M-70) est attribué à l'élimination de C_5H_9 avec transfert d'un H; *m/e* 257 correspond à M-74-chaîne latérale C_7H_{13} et 329 à M-C_7H_{13} avec transfert de 2 H. Cet ion à *m/e* 329 est un argument en faveur d'une insaturation en 23; la position 24-25 est par ailleurs exclue car on noterait alors le processus d'élimination de la chaîne dû au méthylène. Le comportement en CCM/$AgNO_3$ est aussi en faveur d'une insaturation 23-24, les R_f observés étant en relation avec l'existence de l'isopropylidène. Nous avons synthétisé le diméthyl-24 allocholène-23 ol-3 β, 2 à partir du cholénate de méthyle; le diméthylcarbinol préparé par réaction de Grignard avec ICH_3 est acétylé en 3, hydrogéné par H_2/Pd puis déshydraté (THF/H_2SO_4, 5 %); on purifie par chromatographie Al_2O_3/$AgNO_3$ et obtient environ 95 % de l'isomère attendu 2 pour 5 % du composé méthylénique 24-25 [11]. La comparaison du stérol 2 de synthèse avec le produit naturel isolé de *Halocynthia rorezti* montre l'identité des deux en ce qui concerne leurs R_f (stérols libres, acétates ou propionates), leurs temps de rétention en CGL, et les principales fragmentations en spectrométrie de masse. Cependant, on remarque une différence d'intensité, en particulier pour les ions à *m/e* 329, 285 et 257 qui peut être en relation avec un processus différent d'élimination de la chaîne latérale (la mesure des spectres a été répétée plusieurs fois et dans des conditions comparables); il n'est pas impossible, par exemple, que ces substances diffèrent entre elles par leur stéréochimie en 20; nous avons l'intention d'éclaircir ce point par la synthèse.

Stérol 3. — En répétant la CCM préparative sur (*c*) dans les mêmes conditions, nous avons isolé une petite quantité d'un stérol C_{26} de R_f 0,60.

TABLEAU

Temps de rétention relatifs des stérols isolés, par rapport à quelques échantillons authentiques (propionates)

Cholestérol.......	1	Méthylène-24 cholestérol.....	1,24	Stérol 1...	0,67
Cholestanol.......	1,05	Fucostérol.................	1,65	» 2..	0,70
Δ_7-cholesténol.....	1,12	Stérol 2 (synthèse)..........	0,70	» 3...	0,73

On termine la purification par CGL. La structure 3 est avancée après les résultats suivants : la réaction de Moore et Baumann [12] pour les stérols Δ_7 est positive; les comportements en CCM, $Al_2O_3/AgNO_3$ et la spectrométrie de masse du propionate sont en accord avec un stérol Δ_7. L'ion moléculaire est présent à *m/e* 426; on observe encore *m/e* 411 (M-15), 327 (M-chaîne latérale avec transfert de 2 H), 255 (M-74-C_7H_{13}). De même que pour le stérol 2, un ion abondant est présent à *m/e* 356 (M-70) à partir duquel la situation de la double liaison dans la chaîne latérale peut être déduite. Comme ci-dessus pour 2, le comportement chromatographique en CCM/$AgNO_3$ n'est pas en faveur d'une insaturation méthylénique ou même en position 22.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) Seconde communication sur les stérols C_{26}; première : *voir* (6).

(2) J. AUSTIN, *Advances in steroid biochem. and pharmaeol.*, Academic Press, Londres, I, 1970, p. 73.

(3) D. R. IDLER, P. M. WISEMAN et L. M. SAFE, *Steroids*, 16, 1970, p. 451.

(4) L'appellation « norcholesta » appliquée aux stérols à 26 atomes de carbone différant des stérols C_{27} habituels par une chaîne latérale plus courte peut paraître sujette à caution; la nomenclature retenue par Unrau et coll. (5) rattachant ces structures au bisnor ergostanol est sans doute meilleure. Selon la nomenclature usuelle, le stérol 1 est le diméthyl-24 choladiène-5,22 ol-3 β ; le stérol 2 est le diméthyl-24 allocholène-23 ol-3 β et le stérol 3 le diméthyl-24 allocholadiène-7,23 ol-3β.

(5) M. FRYBERG, A. C. OEHLSCHLAGER et A. M. UNRAU, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1194.

(6) J. L. BOUTRY, A. ALCAIDE et M. BARBIER, *Comptes rendus*, 272, série D, 1971, p. 1022.

(7) T. TAKAGI, T. MAEDA et Y. TOYAMA, *Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ.*, 8, 1956, p. 169.

(8) J. VIALA, A. ALCAIDE, M. ITOH, T. NOMURA et M. BARBIER, en préparation.

(9) Les spectres de masse ont été mesurés sur un appareil « AEI » MS 9 à 120 et 180°C par MM. Cosson et Bardey sous la direction du Docteur B. C. Das qui a participé à leur interprétation.

(10) Le spectre de RMN a été mesuré par Mme Alais sur un appareil « Varian » A 60.

(11) A. MÉTAYER, J. VIALA, A. ALCAIDE et M. BARBIER, en préparation.

(12) P. R. MOORE et C. A. BAUMANN, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 615.

Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne;

M. I. et T. N. :
Department of Fisheries Sciences, Faculty of Agriculture, Tôhoku University, Sendai, Japon.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'espèces condensées dans les solutions d'hexahydroxoantimoniate de potassium.* Note (*) de MM. **Jean Lemerle** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux familles d'espèces condensées sont mises en évidence dans les solutions d'antimoniate de potassium. L'une très fortement condensée existe en très faible quantité, l'autre moins condensée (M $\simeq$ 3 000) se trouve en quantité appréciable pour des concentrations supérieures à 0,12 M.

Jander [1] avait trouvé par cryométrie dans l'eau que les solutions d'hexahydroxoantimoniate de potassium étaient constituées uniquement d'ions monomères $Sb(OH)_6^-$. L'observation de solutions exemptes de poussières, par diffusion de la lumière tend à indiquer la présence d'espèces condensées. L'étude de ces solutions a donc été reprise par diffusion de la lumière, spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet, et ultracentrifugation analytique.

Les solutions utilisées sont préparées par dissolution à chaud d'hydroxoantimoniate de potassium « Merck » $KSb(OH)_6$. Celles-ci soigneusement dépoussiérées par filtration sur membrane « Millipore » (450, 220, 110 et 50 mμ) diffusent la lumière beaucoup plus que le solvant (KCl-0,5 M) et avec une grande dissymétrie. Après centrifugation à basse température ($t \simeq 0°C$) d'une solution d'antimoniate de potassium contenant du chlorure de potassium, l'excès de lumière diffusée par rapport au solvant devient pratiquement nul. Par contre la concentration de l'antimoine en solution n'a pratiquement pas changé. Par ailleurs le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'antimoniate de potassium est modifié. Avant centrifugation il ne possède pas de maximum d'absorption dans le domaine 250-280 nm. Après centrifugation l'absorption est supérieure et présente un maximum pour 262 nm (*fig.* 1).

Au cours des heures qui suivent la centrifugation l'intensité diffusée par la solution croît tandis que la densité optique diminue et que le maximum à 262 nm s'estompe (*fig.* 1 et 2). L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter par l'existence en faible quantité de très hauts polymères en équilibre avec la solution, éliminés par centrifugation et se reformant par la suite.

L'étude des solutions d'antimoniate de potassium débarrassées des hauts polymères est effectuée par ultracentrifugation analytique. Les centrifugations sont conduites selon la méthode d'Archibald ([2]) (centrifugation en transition vers l'état d'équilibre). Les incréments d'indice sont déterminés au cours d'une centrifugation complémentaire en cellule à frontière préformée. Les solutions d'hydroxoantimoniate de potassium

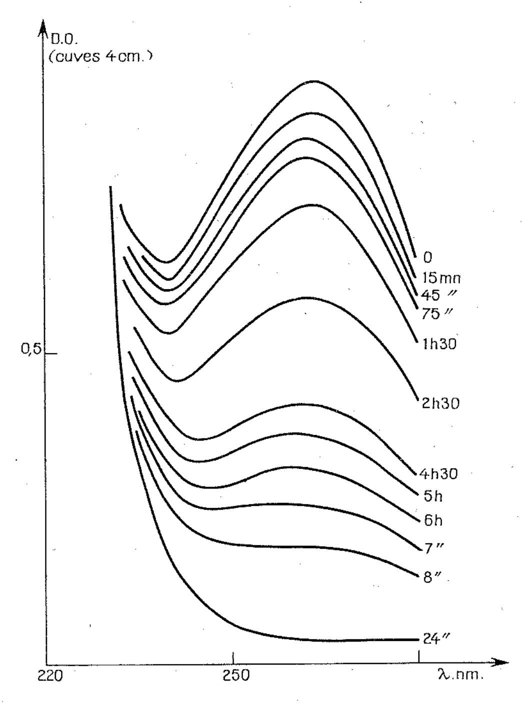


Fig 1. — Spectres ultraviolet de KSb $(OH)_6$ 10^{-2} M + KCl 0,5 M après centrifugation.

sont étudiées dans le domaine de concentration allant de $2{,}94.10^{-2}$ M à $2{,}72.10^{-4}$ M. Pour chaque concentration les centrifugations sont réalisées à différentes vitesses : 36 000, 44 000, 48 000, 52 000, 60 000 et 68 000tr/mn. Pour les concentrations en antimoine inférieures à 0,12 M, l'exploitation des résultats selon Trautman ([3]) montre qu'il existe une seule espèce de masse molaire voisine de 300. Pour des concentrations supérieures à 0,12 M, il existe deux espèces différemment condensées, la plus légère ayant une masse molaire voisine de 300. Les proportions relatives de chaque espèce sont déterminées en utilisant les données de Erlander et Foster ([4]) et en les adaptant à notre méthode d'exploitation des résultats expérimentaux. Les masses molaires des différentes espèces déterminées par ultracentri-

fugation et leurs proportions sont résumées dans le tableau. Il faut noter que dans tous les cas la masse molaire de l'espèce la plus légère est égale à celle de l'hexahydroxoantimoniate monomère et que la proportion d'espèce condensée augmente avec la concentration globale en antimoine.

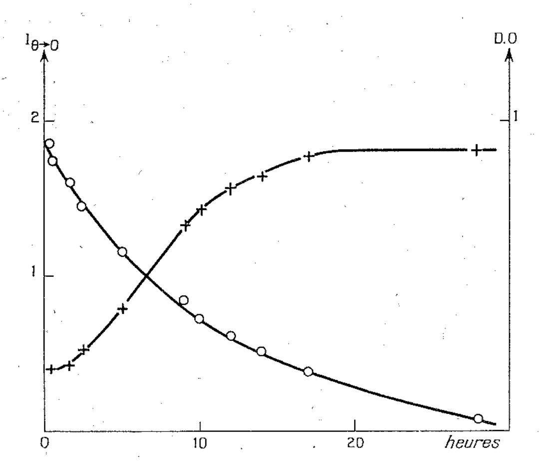


Fig. 2. — Évolution de la densité optique et de l'intensité de la lumière diffusée après centrifugation des solutions d'antimoniate de potassium $[KSb(OH)_6] = 10^{-2}$ M [KCl] = 0,5 M.

○ Densité optique, $\lambda = 260$ nm, cuves 4 cm;

+ Intensité diffusée, $I_B = 1$ (I_B = Intensité diffusée par le benzène à 90°).

Il faut néanmoins émettre quelques réserves sur la détermination de la masse molaire des espèces condensées. En effet dans les calculs utilisés, il a toujours été supposé que chacune des deux espèces était isomoléculaire.

TABLEAU

	Masses molaires moyennes				
(Sb) global	M_z	M_w	M composé condensé	M composé non condensé	% composé condensé
0,272	673	420	1960	262	19
0,172	476	332	3140	260	10
0,119	265	265	–	265	–
0,05	293	293	–	293	–
0,0294	293	293	–	293	–

Or si ceci est vrai dans le cas de l'hydroxoantimoniate de potassium monomère, ce n'est sûrement pas le cas pour les espèces condensées. Néanmoins en supposant une distribution des masses molaires relativement étroite,

les résultats obtenus sont alors des moyennes et donnent avec une bonne approximation une idée sur la composition des solutions d'hydroxo-antimoniate de potassium. L'ensemble de ces résultats ne dépend pas de l'antimoniate solide initial utilisé. En effet un antimoniate préparé selon la méthode de Jander [1] se comporte de la même manière que le produit « Merck », de même que ceux distribués par d'autres fabricants.

En solution, l'antimoniate de potassium existe donc sous différentes condensations. Il existe des traces de hauts polymères en équilibre avec le reste de la solution, et ne pouvant être éliminés définitivement. Leur présence n'altère en rien la réactivité globale des solutions, leur proportion étant trop faible. En outre des espèces condensées apparaissent pour des concentrations globales supérieures à 0,12 M. Pour des concentrations importantes en antimoniate de potassium, ces espèces se séparent par coacervation.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) G. Jander et W. Bruell, *Z. anorg. allegem. Chem.*, 158, 1926, p. 321.
(2) W. J. Archibald, *J. Phys. Colloïd Chem.*, 51, 1947, p. 1204.
(3) R. Trautman, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1211.
(4) S. R. Erlander et J. F. Foster, *J. Polymer. Sci.*, 37, 1959, p. 103.

Laboratoire de Chimie III,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode de calcul de la mise en régime des colonnes de thermodiffusion gravitationnelle.* Note (*) de MM. **Victor Sanchez**, **Claude Guiglion** et **Jean Mahenc**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose une méthode de calcul de la mise en régime des colonnes de thermodiffusion gravitationnelle qui exige la connaissance d'un certain nombre de données expérimentales concernant les échanges de matière par convection et par effet Soret.

Les colonnes classiques de Clusius et Dickel [1] sont constituées de deux plaques verticales, très proches l'une de l'autre et portées à des températures différentes. Elles permettent d'obtenir une séparation des constituants d'un mélange binaire homogène bien plus importante que par effet Soret pur, grâce à la combinaison de deux flux de matière simultanés :

— un flux dû à l'effet Soret, orienté dans le sens du gradient thermique, c'est-à-dire perpendiculairement aux parois;

— un courant de convection unicellulaire, le liquide descendant le long de la paroi froide et montant le long de la paroi chaude.

Entre ces deux courants, l'échange de matière est permanent, ce qui a pour conséquence de concentrer l'un des constituants en haut de la colonne et l'autre en bas. La création de ce gradient vertical de concentration amène à considérer un troisième flux vertical de diffusion simple.

On sait de plus que cette séparation est encore accrue lorsqu'on opère en présence d'un milieu poreux [2]. La théorie de Lorenz et Emery [3] rend compte, dans ce cas, du phénomène de transfert mais les résultats numériques sont loin de toujours s'accorder avec l'expérience et l'on peut dire qu'à ce jour il n'existe pas de théorie conduisant à une prévision satisfaisante des performances d'une colonne thermogravitationnelle.

On propose dans ce travail une méthode numérique permettant d'estimer la séparation des mélanges binaires lors d'une opération en régime discontinu en présence d'un milieu poreux ou non.

Pour cela, on développe une idée de Grew et Ibbs [4], basée sur le découpage de la colonne en différents éléments afin d'expliquer qualitativement son fonctionnement (*fig.* 1) : verticalement en deux demi-colonnes notées A du côté de la paroi froide et B du côté de la paroi chaude et horizontalement en N incréments de hauteur $\Delta y = L/N$ (L étant la hauteur de la colonne). On suppose en outre qu'il existe un réservoir à chaque extrémité de volume V_R. En s'appuyant sur ce quadrillage, on calcule la séparation en exprimant à chaque niveau les valeurs des flux réels du transfert de matière (effet Soret, vitesse de convection du liquide et diffusion verticale). Les valeurs de ces flux peuvent provenir de relations théoriques comme celles de Lorenz et Emery ou de Jones et Furry [5] s'il n'y a pas de milieu poreux, ou bien de données expérimentales.

Le découpage précédent de la colonne n'est toutefois possible que si les hypothèses suivantes sont respectées :

— l'état stationnaire thermique est atteint avant que la séparation ne soit appréciable;

— la vitesse moyenne du courant ascendant est égale et opposée à la vitesse moyenne du courant descendant;

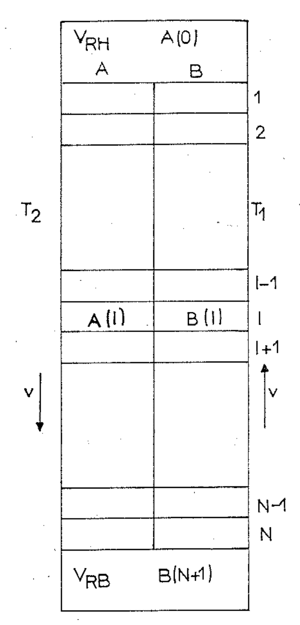


Fig. 1. — Mode de découpage de la colonne.

— le profil de température est linéaire dans la direction perpendiculaire aux parois.

Appelons A (I) et B (I) les valeurs moyennes de la concentration, à un instant t donné, au niveau du I^{ième} incrément, et calculons les effets séparés de chaque flux pendant un laps de temps Δt défini par $\Delta t = \Delta y/v$, Δy est la hauteur d'un incrément et v la valeur de la vitesse moyenne de convection.

On admet que la convection a lieu de façon instantanée à la fin de chaque intervalle de temps Δt. Elle transforme A(I) et B (I) en A$'$ (I) et B$'$(I) tels que

$$\mathrm{A}'(\mathrm{I}) = \mathrm{A}(\mathrm{I} - 1),$$
$$\mathrm{B}'(\mathrm{I}) = \mathrm{B}(\mathrm{I} + 1).$$

Le transfert résultant de l'effet Soret pendant cet intervalle de temps Δt peut être calculé à partir de la courbe donnant la séparation en fonction

du temps, obtenue dans une cellule d'effet Soret pur dans les mêmes conditions d'expérience. L'équation de cette courbe est de la forme

$$\Delta = \Delta_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right),$$

Δ et Δ_∞ sont les différences de concentrations entre les parois à l'instant t et à l'état stationnaire, θ le temps de relaxation. Pendant ce même laps de temps, la deuxième loi de Fick permet le calcul du transfert dû à la diffusion verticale.

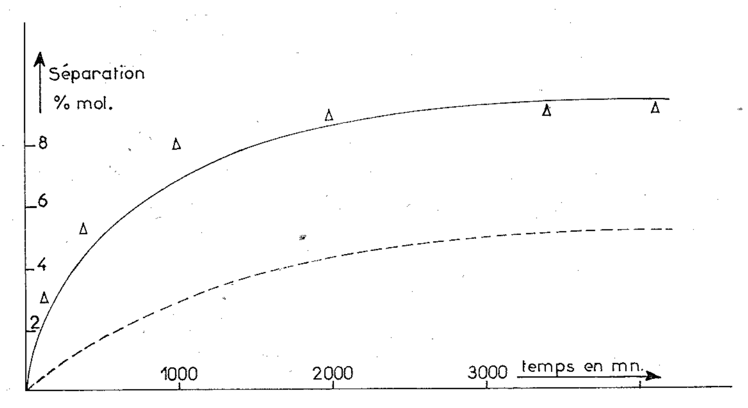


Fig. 2. — Courbes de séparation du mélange CCl_4-C_2HCl_3.
△ Points expérimentaux; ---- théorie de Lorenz et Emery; —— méthode proposée.

Au total en cumulant les trois effets précédents, les valeurs de la composition au niveau I s'écrivent après le temps Δt :

$$\begin{aligned} A'(I) &= A(I-1) + \left(B(I+1) - A(I-1) - \frac{\Delta_\infty}{2}\right)\frac{S}{2} \\ &\quad + \frac{D\,\Delta t}{(\Delta y)^2}(A(I) + A(I-2) - 2A(I-1)), \\ B'(I) &= B(I+1) - \left(B(I+1) - A(I-1) - \frac{\Delta_\infty}{2}\right)\frac{S}{2} \\ &\quad + \frac{D\,\Delta t}{(\Delta y)^2}(B(I+2) + B(I) - 2B(I+1)). \end{aligned}$$

D est le coefficient de diffusion :

$$S = \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\theta}\right)\right).$$

Une expérience a été réalisée en présence d'un milieu poreux sur le mélange CCl_4-C_2HCl_3, dans une colonne composée de tubes cylindriques concentriques délimitant un espace annulaire haut de 55 cm et large de 2,2 cm. Les tubes intérieur et extérieur sont respectivement aux températures de 25 et 45°C. Le milieux poreux est composé de billes de verre calibrées de 0,06 cm de diamètre et de perméabilité $3{,}1 . 10^{-6}$ cm². Les calculs sont effectués en utilisant d'une part les relations de transfert théoriques de Lorenz et Emery et d'autre

part, notre méthode de calcul. Dans ce dernier cas, toutes les données (courbe de mise en régime d'une cellule d'effet Soret, un certain nombre de propriétés physiques du mélange : densité, viscosité, coefficient de dilatation cubique et coefficient de diffusion, vitesse moyenne de convection) proviennent de mesures expérimentales.

Les résultats sont groupés sur la figure 2 où l'on porte la différence de concentration en C_2HCl_3 entre le haut et le bas de la colonne en fonction du temps.

On note que le meilleur calcul prévisionnel est celui qui s'appuie sur les valeurs expérimentales caractérisant le transfert de matière. L'expérimentation s'effectue, quelle que soit la colonne de séparation étudiée, dans une cellule d'effet Soret pour obtenir la séparation stationnaire et le temps de relaxation, dans un thermosiphon garni du milieu poreux pour mesurer la vitesse de convection.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) K. Clusius et G. Dickel, *Naturwissenchaften*, 26, 1938, p. 546.
(2) P. Debye et A. M. Bueche, *High Polymers Physics*, Chem. Publishing Co., New York, 1948, p. 497.
(3) M. Lorenz et A. H. Emery, *Chem. Eng. Science*, 11, 1959, p. 16.
(4) K. E. Grew et T. L. Ibbs, *Thermal Diffusion in gases*, Cambridge University Press, 1962.
(5) R. C. Jones et W. H. Furry, *Rev. Mod. Phys.*, 18, 1946, p. 151.

Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse-04, Haute-Garonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-dioxolanne.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système eau-dioxolanne, étudié pour la première fois, confirme l'existence d'un clathrate $C_3H_6O_2.17\ H_2O$ à fusion congruente (— 2,4°C). Il révèle en outre la formation d'un clathrate non stœchiométrique d'une composition voisine de 6,3 molécules de dioxolanne pour 46 molécules d'eau. Cet hydrate se décompose péritectiquement à — 7,7°C.

Nous avons entrepris l'étude de systèmes binaires eau-éthers cycliques [(1), (2), (3)] dans le but de préciser la formule et le domaine d'existence de phases clathrates susceptibles de se révéler.

A propos des systèmes eau-dioxannes, nous avons prouvé que le clathrate doit être formulé : $C_4H_8O_2.34\ H_2O$ pour les deux isomères. En établissant le diagramme du système eau-tétrahydrofuranne, nous avons retrouvé la formule $C_4H_8O.17\ H_2O$ déjà proposée [(4), (5)], mais nous avons montré que cet hydrate se décompose au cours d'une syntexie.

Le dioxolanne $C_3H_6O_2$ (D′) comme le tétrahydrofuranne C_4H_8O est un composé hétérocyclique pentatomique. Les diamètres respectifs sont estimés à 5,6 et 5,9 Å. C'est pourquoi nous avons décidé de poursuivre notre étude par l'investigation du système eau-dioxolanne dont la description fait l'objet de la présente Note.

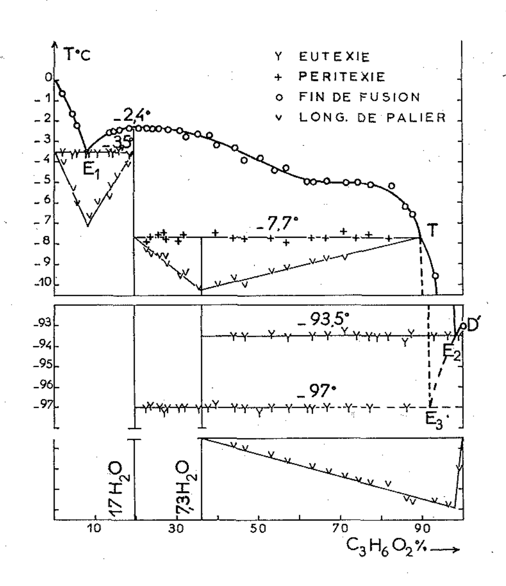
Les seules données concernant ce diagramme sont fournies par les cristallographes [(4), (6)] qui rangent le dioxolanne parmi les corps donnant un clathrate de type II formulé $C_3H_6O_2.17\ H_2O$; F —5°C.

L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement [(7), (8)] nous a permis, par exploitation calorimétrique des résultats, de confirmer l'existence de cet hydrate et d'en révéler un second.

Le dioxolanne utilisé est un produit « K and K » conservé à l'abri de l'air humide, il fond à — 93°C. Il cristallise spontanément ainsi que ses solutions aqueuses par trempe dans l'azote liquide. Le diagramme de phases est reproduit sur la figure. Les compositions pondérables sont portées en abscisses et la température en ordonnées. Les accidents thermiques s'échelonnent sur une centaine de degrés, aussi pour rendre la figure plus compréhensible avons-nous interrompu l'échelle entre — 10 et — 90°C car aucun phénomène d'invariance ne se situe dans cet intervalle.

Le liquidus est formé de quatre parties : la première OE_1, de 0 à 8 % de dioxolanne, entre 0 et — 3,5°C, constitue la branche de glace. La deuxième, E_1T, située entre 8 et 89,5 %, formant un dôme aplati est le lieu des solutions saturées en équilibre avec l'hydrate, $C_3H_6O_2.17\ H_2O$. Le maximum à — 2,4°C correspond au point de fusion de cette espèce. Ces deux premiers

tronçons sont tracés avec précision en se refèrant aux fins de fusion relevées sur les courbes d'analyse thermique des nombreux mélanges étudiés. La troisième partie TE_2 plonge presque verticalement entre — 7,7 et — 93,5°C dans un intervalle étroit de composition (89,5 à 97 %). Le long de cette branche un clathrate se dépose dont la formule est déduite de l'étude des invariants. La quatrième portion DE_3, très courte se situe entre 97 et 100 %, elle représente le lieu des solutions saturées en dioxolanne pur.



Le point de fusion de ce dernier subit un abaissement de 0,5°C entre ces deux compositions.

LES INVARIANTS STABLES. — Entre 0 et 19 % les courbes d'analyse thermique accusent un palier à — 3,5°C. Le diagramme des effets thermiques (triangle de Tammann) dessiné sous l'horizontale d'invariance indique la composition des phases qui participent à l'eutexie glace E_1,

$$\text{à} -3{,}5^{\circ}\text{C} : \quad \text{Liq. } E_1\,(8{,}0\,\%) \underset{}{\overset{\text{refroidissement}}{\rightleftarrows}} \text{Glace} + \text{Hydrate}\,(19{,}47\,\%).$$

On en déduit la formule de l'hydrate $C_3H_6O_2.17\ H_2O$ dont le point de fusion se situe à — 2,4°C et non à — 5°C.

Entre 20 et 36 % on note sur les courbes la présence d'un seul palier à température constante (— 7,7°C) dont l'importance croît avec la composition. Au-delà de 36 % la longueur de cet accident diminue. La construction de Tammann indiquée sous l'horizontale d'invariance, permet de déduire la composition de la combinaison qui se décompose péritectique-

ment à cette température en libérant l'hydrate à 17 molécules d'eau et une solution T riche en dioxolanne,

$$\text{à} -7{,}7^{\circ}\text{C} : \quad \text{D}'.17\,\text{H}_2\text{O} + \text{Liq. T}\ (89{,}50\,\%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{Hydrate}\ (36\,\%).$$

La composition de cet hydrate est confirmée par l'étude d'un autre invariant qui se produit à — 93,5°C. Il s'agit d'une eutexie qui se remarque sur les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges de composition comprise entre 36 et 100 %. Le graphique des effets thermiques construit à partir des longueurs de palier est reporté au bas de la figure. Il indique, par son maximum, la composition du liquide eutectique E_2 qui engendre au refroidissement deux phases solides dont l'une est le dioxolanne pur et l'autre un hydrate contenant 36,0 % de ce constituant,

$$\text{à} -93{,}5.\text{C} \quad \text{Liq. E}_2\ (97{,}0\,\%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{D}' + \text{Hydrate}\ (36{,}0\,\%).$$

La formule correspondant à cet hydrate est 6,3 D'.46 H_2O.

Invariant métastable. — Il est intéressant de signaler que tous les mélanges, dont la composition s'échelonne entre 20 et 100 %, accusent au premier échauffement un palier situé à — 97,0°C. Il est aisé d'effacer ce phénomène en interrompant l'analyse dès sa manifestation et en soumettant le mélange à une nouvelle trempe. Il s'agit donc d'un invariant métastable : c'est une eutexie qui fait intervenir l'hydrate riche en eau et le dioxolanne solide. En prolongeant les branches de liquidus respectives, on peut déterminer la composition du liquide métastable E_3 en équilibre à — 97,0°C avec les deux phases solides,

$$\text{à} -97{,}0^{\circ}\text{C} : \quad \text{Liq. E}_3\ (92\,\%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{D}'.17\,\text{H}_2\text{O} + \text{D}'.$$

La manifestation constante de cet invariant métastable montre que l'élaboration de l'hydrate riche en eau est plus facile que celle du second.

Le dioxolanne est donc susceptible d'engendrer deux clathrates suivant la composition de ses solutions aqueuses. Le premier : D'.17 H_2O, déjà identifié par les cristallographes appartient au type II. Cette structure formée par 136 molécules d'eau dessine une cage cubique de 17 Å de côté; elle comporte 16 alvéoles dodécaédriques de 5 Å de diamètre et 8 hexakaïdécaédriques de 6,6 Å. Les molécules de dioxolanne, dont le diamètre est estimé à 5,6 Å, s'établissent sans difficulté dans ces dernières cellules quasi sphériques, ce qui se traduit par la cristallisation aisée de la phase.

La formation du second clathrate D'.7,3 H_2O est plus difficile : construit à partir de 46 molécules d'eau il correspond à une cage cubique de 12 Å de côté, ménageant 2 alvéoles dodécaédriques de 5 Å de diamètre et 6 interstices tétrakaïdécaédriques ellipsoïdaux dont les axes mesurent 6,4 et 5,3 Å. Le dioxolanne peut se placer dans ces 6 cavités mais, étant donné sa sphère d'encombrement, il devrait en résulter une dilatation de la cage qui permettrait aux cavités dodécaédriques d'accepter une faible proportion de dioxolane en excès. D'après la formule que nous avons déterminée graphiquement cette occupation excédentaire serait de 15 %.

J. A. Jeffrey et Mac Mullan (6) notent que cette structure « hôtesse » peut conduire à une combinaison ternaire de formule 6 X.2 Y.46 H_2O mais ils remarquent que lorsque le diamètre de l'espèce « locataire » s'y prête, la dite espèce a plutôt tendance à occuper les deux sortes de sites. En conséquence toutes les formules comprises entre 6 X.46 H_2O et 8 X.46 H_2O sont possibles.

Les diagrammes des effets thermiques correspondant aux invariants situés à — 7,7°C et — 93,5°C (*fig.*) montrent que la formule de l'hydrate n'est pas sujette à des écarts importants autour de la valeur D'.7,3 H_2O.

Le tableau suivant rassemble les points remarquables du diagramme et leurs coordonnées.

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition $C_3H_6O_2$% = D'%	Réaction au refroidissement
Eutexie stable.......	— 3,5	E_1 = 8,0	$E_1 \rightleftharpoons$ glace + D'.17 H_2O
Péritexie stable......	— 7,7	T = 89,5	D'.17 H_2O + liq. T $\rightleftharpoons$ D'.7,3 H_2O
Eutexie stable.......	—93,5	E_2 = 97,0	$E_2 \rightleftharpoons$ D' + D'.7,3 H_2O
Eutexie métastable...	—97,0	E_3 = 92,0	$E_3 \rightleftharpoons$ D' + D'.17 H_2O

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 15.
(4) D. F. Sargent et L. D. Calvert, *J. Phys. Chem.*, 70, (8), 1966, p. 2689.
(5) R. E. Hawkins et D. W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 70, (6), 1966, p. 1889.
(6) J. A. Jeffrey et Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 8, 1967, p. 43.
(7) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(8) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.

Laboratoire de Chimie physique minérale,
Centre Universitaire
de Marseille - Luminy,
70, route Léon-Laehamp,
13-*Marseille*, 9e, *Bouches-du-Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Lacunes de miscibilité présentées par la tri-n-octylamine et ses chlorures en solution dans le cyclohexane à* 30°C. Note (*) de Mme **Michèle Robaglia** et M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'exploration systématique des mélanges amine-sel d'amine et sel simple-sels multiples, a permis de distinguer deux types de démixtions et de tracer les diagrammes ternaires s'y rapportant. L'influence de l'eau sur ces deux lacunes a été examinée.

L'extraction d'un acide en solution aqueuse par une amine tertiaire à chaîne droite, diluée dans un solvant organique, est d'abord une réaction de salification. Lorsque l'amine est entièrement convertie en sel simple hydraté, la formation de sels multiples débute, mais la variation d'entropie relative au passage d'une molécule d'acide dans la solution organique n'est plus du même ordre de grandeur [1]. De plus, si la constante d'équilibre de la réaction acide-base peut être déterminée pour de nombreux systèmes [2], de même que le moment où l'agrégation débute [3], il n'existe, par contre, que très peu de données bibliographiques permettant de penser que les sels multiples ne peuvent coexister entre eux, les résultats se rapportant plutôt à une présence d'acide libre.

Lorsque l'on utilise la tri-*n*-octylamine diluée dans le cyclohexane pour extraire l'acide chlorhydrique de l'eau, il arrive que la phase organique se dédouble. Nous avons signalé, dans une Note précédente [4], l'existence à 30°C d'une telle démixtion pour des teneurs en amine comprises entre 0,03 et 0,88 M, lorsque le rapport, r, de la concentration de l'acide à celle de l'amine prend des valeurs comprises entre 1,06 et 1,98 (*fig.* 1). Nous avons ainsi pu montrer que des phases organiques de même concentration en acide et amine ne se dédoublent pas si elles sont anhydres. Tout au long de la charge en acide, lorsque r passe des valeurs 1,06 à 1,98 (ce qui correspond à une acidité aqueuse à l'équilibre comprise entre 3,5 et 10,3 N) la phase légère est constituée presque uniquement de diluant, la phase lourde réunissant le sel simple, les sels multiples et l'eau. Les valeurs de r sont identiques dans les deux phases.

Pour des valeurs de r inférieures à 1, il existe un second type de démixtion (*fig.* 1). La phase aqueuse, en équilibre avec la phase organique, qui n'est pas encore totalement salifiée, présente des concentrations en acide variant de 0,003 à 0,02 N. La phase légère (pratiquement exempte de sel) contient l'amine, la phase lourde retient le sel simple et peu d'amine (80 à 90 % de sel pour 20 à 10 % d'amine libre), le diluant se répartissant entre les deux phases. On retrouve l'eau dans la phase lourde, sans doute liée au sel; l'amine reste anhydre. Si nous effectuons des extractions anhydres à partir d'un mélange gazeux de chlorure d'hydrogène et d'azote,

nous pouvons obtenir des phases organiques où la valeur de r est inférieure à 1 (*fig.* 1). A ce moment, la lacune est fortement réduite : elle n'apparaît que si la concentration en amine est supérieure à 1 M dans le cyclohexane (pour 0,4 M en système liquide-liquide) et, alors que la phase légère est encore une fois constituée dans sa majorité d'amine libre, la phase lourde ne contient plus que 45 à 70 % de sel anhydre pour 55 à 30 % d'amine libre. L'absence d'eau améliore la solubilité du sel d'amine et de l'amine. Ces phases cristallisent à des températures élevées (de 32 à 50°C, selon la concentration en amine et en sel).

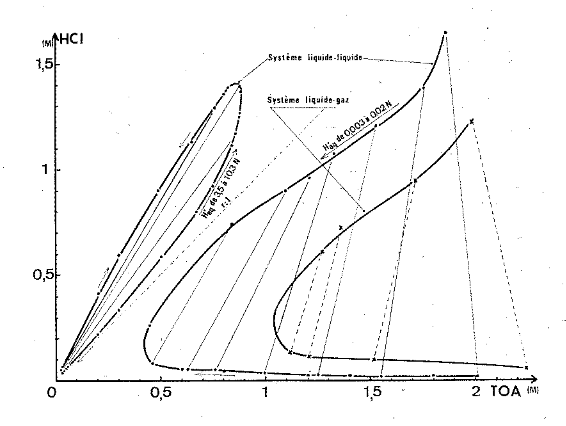


Fig. 1. — Domaines d'existence de deux phases organiques en équilibre. Concentration de l'amine et de l'acide (en molarité).

A partir de cet ensemble de résultats, nous avons tenté de tracer des diagrammes ternaires. Le premier (*fig.* 2), pour r inférieur à 1, représente la démixtion intervenant entre le cyclohexane, l'amine et le sel simple hydraté, bien que celui-ci ne semble pas être un composé défini; en effet, le rapport du nombre de molécules d'eau au nombre de molécules d'acide en phase lourde n'est pas constant. Il y a, sans doute, une eau dissoute à l'intérieur des agrégats micellaires que nous pouvons difficilement prendre en compte. Nous avons donc déterminé les concentrations en amine et acide (par potentiométrie), en cyclohexane (par un calcul faisant intervenir les volumes molaires des constituants), afin d'avoir accès aux fractions molaires. Le second diagramme ternaire (*fig.* 2) reprend les mêmes constituants, mais, cette fois, obtenus par extraction liquide-gaz, donc anhydres.

L'ensemble de ces deux diagrammes permet de constater :

que l'eau a beaucoup plus d'influence sur la phase lourde qui contient le sel (espèce hydratée) que sur la phase légère qui contient l'amine (espèce anhydre) et que son absence améliore la solubilité du sel dans l'amine;

que les droites de conjugaison sont presque horizontales, révélant bien la non miscibilité de l'amine avec le sel simple, tous deux solubles dans le diluant ;

que le démixtion couvre toute l'étendue du système. On retrouve bien, pour une extraction sans diluant, les résultats de A. V. Nikolaev ([5]) :

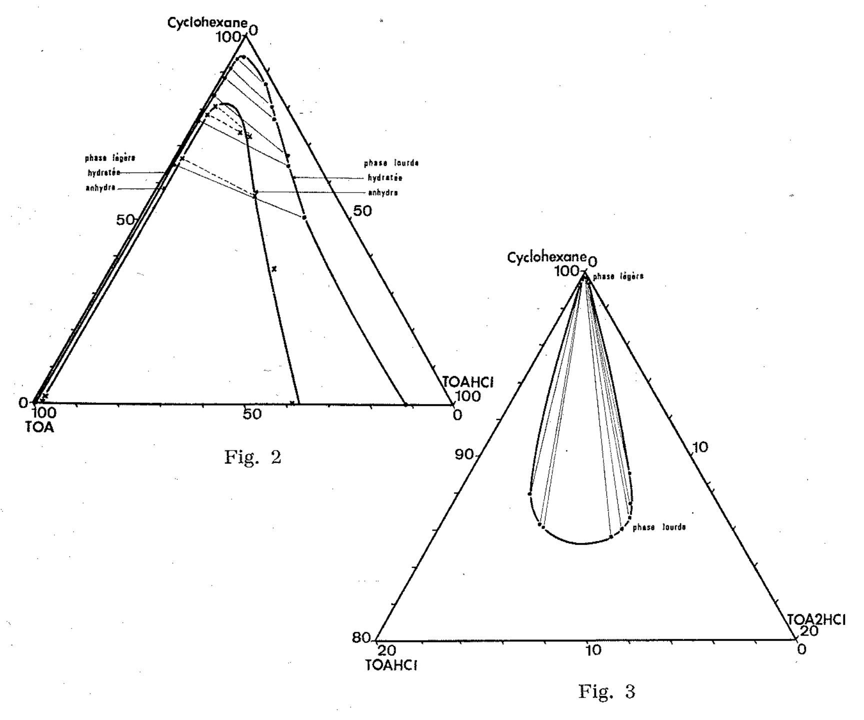


Fig. 2. — Systèmes anhydres et hydratés : diagrammes ternaires (en fraction molaire) de la démixtion qui survient lorsque le rapport $r = (\mathrm{HCl})/(\mathrm{T}_n\,\mathrm{OA})$ est inférieur à 1.

Fig. 3. — Système hydraté : diagramme ternaire (en fraction molaire) de la démixtion qui survient lorsque le rapport $r = (\mathrm{HCl})/(\mathrm{T}_n\,\mathrm{OA})$ est supérieur à 1.

Une phase légère contenant l'amine à peu près pure et une phase lourde formée de sel d'amine hydratée sont en équilibre avec une phase aqueuse qui est de l'eau pratiquement pure (moins de 3.10^{-3} N en acide).

Le troisième diagramme (*fig.* 3) pour r supérieur à 1, représente la démixtion intervenant entre le diluant, le sel simple hydraté et les sels multiples hydratés, que nous avons assimilés à un sel double. Pour déterminer la valeur approximative des fractions molaires, nous avons mesuré les concentrations en cyclohexane(par picnométrie), amine et acide (par potentio-

métrie) et avons calculé les concentrations des diverses espèces considérées : diluant, sel simple, sel double, sans tenir compte des variations de teneur en eau.

Nous remarquons, dans ce cas :

que l'absence d'eau conduit à la suppression de la démixtion;

que les droites de conjugaison sont alignées avec le sommet représentant le cyclohexane, révélant ainsi la non miscibilité du diluant avec le sel simple et les sels multiples, solubles entre eux;

que la démixtion n'occupe qu'un domaine très restreint et disparaît dès qu'il y a moins de 85 % de diluant. Il est donc possible, en augmentant la teneur en soluté, de faire disparaître la lacune.

Ces deux lacunes, obtenues pour *r* inférieur à 1 et *r* supérieur à 1, semblent donc très différentes; nous pouvons, cependant, remarquer que, dans l'une comme dans l'autre, la phase lourde contient les constituants les plus polaires, sans doute sous forme micellaire et avec inclusion d'eau, la phase légère les constituants très peu polaires et anhydres. D'autre part, la solubilisation du sel simple dans le diluant pur (cas où *r* est égal à 1), de même que la possibilité de remélanger les deux phases en augmentant la teneur en sel simple ou en sels multiples (cas ou *r* est supérieur à 1), posent des problèmes sur la structure de telles solutions.

(*) Séance du 11 octobre 1971.

(1) J. M. P. J. Verstegen, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 9.
(2) W. Müller, *Actinides Reviews*, 1, 1967, p. 71.
(3) R. M. Diamond, U. C. R. L. 17123 on, D. Dyrssen, J. Rydberg et J. O. Liljenzin, *Solvent Extraction Chemistry*, éd. North Holland, Amsterdam, 1967, p. 349.
(4) M. Robaglia et T. Kikindai, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1036.
(5) A. V. Nikolaev, A. A. Kolesnikov, G. M. Grishin et Z. A. Grankina, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 191, 1970, p. 1074.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine
et *Département de Chimie, C. E. N.,*
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de l'eau adsorbée sur un gel de silice.* Note (*) de MM. **Jean Demarquay**, **Jacques Fraissard** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

La RMN met en évidence une chimisorption dissociative de l'eau sur la surface des gels de silice.

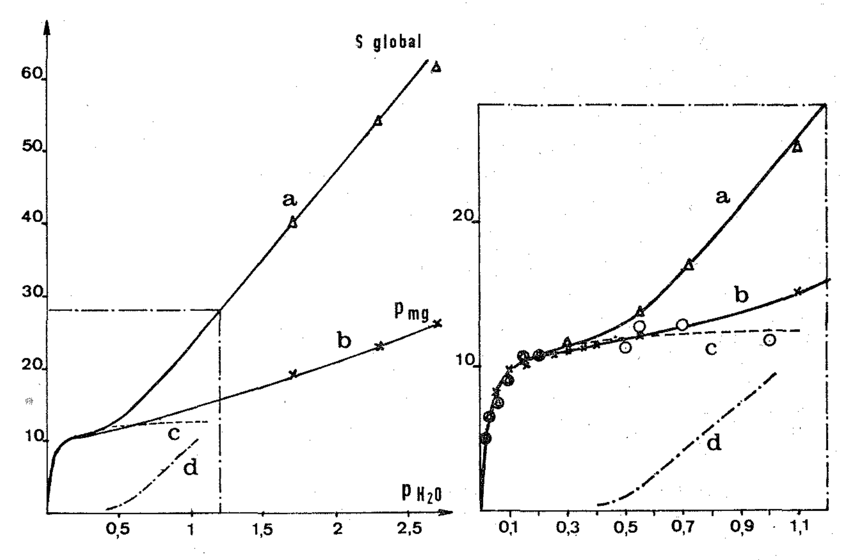
L'eau de constitution des oxydes à grande surface spécifique joue un rôle important en catalyse hétérogène. Cependant, la connaissance de sa nature et de sa répartition sur le catalyseur, avant toute réaction chimique, ne suffit pas pour expliquer certaines cinétiques. Le solide peut, en effet, adsorber une certaine quantité d'eau au cours de la réaction, surtout si cette dernière entraîne la formation de H_2O. Les caractéristiques de la masse de contact peuvent donc évoluer pendant son utilisation.

Technique expérimentale. — Les expériences de RMN ont été réalisées sur un spectromètre « Varian DP 60 » réglé sur le mode absorption, à la fréquence de 56,4 MHz. Elles portent sur les échantillons de xérogel de silice, préparés suivant la méthode préconisée par Plank ([1]), puis traités à 500°C sous un vide de 10^{-4} Torr.

Les adsorptions d'eau ont été effectuées *in situ* à la température de 26°C. Dans le domaine de faible pression, nous avons augmenté celle-ci de 0,02 en 0,02 Torr, réalisant une évolution quasi continue du système.

Résultats expérimentaux et discussion. — 1. Nous avons tout d'abord étudié l'évolution et la nature du signal RMN *enregistré à température ambiante*, à l'équilibre d'adsorption, en fonction de la pression p de vapeur d'eau. On admet que l'équilibre d'adsorption est obtenu quand p, la hauteur, la largeur et la forme des spectres enregistrés ne varient plus. Le temps nécessaire pour obtenir cet équilibre est très long, parfois de plusieurs jours. L'intensité du signal RMN, de forme lorentzienne dans le domaine de pression étudié (0,02-5 Torr), croît de façon monotone avec p. Sa largeur reste sensiblement constante jusqu'à $p \simeq 0,4$ Torr, puis décroît quand p augmente pour atteindre une valeur limite inférieure de 0,08 Gs pour $p \simeq 5$ Torr. Nous avons reporté : courbe a, les variations de l'intégrale S du signal d'absorption RMN en fonction de p; courbe b, l'isotherme correspondante déterminée par gravimétrie, en choisissant les unités de *telle sorte que les points correspondants à la première mesure de ces grandeurs* coïncident. Nous constatons alors que ces deux courbes se superposent pour $p < 0,4$ Torr, mais divergent de façon marquée pour $p > 0,5$ Torr. Ceci semble indiquer que l'équivalence des unités choisies pour mesurer parallèlement le poids d'eau adsorbée et la surface du signal correspondant

n'est plus conservée, donc que la nature de l'adsorbat évolue aux environs de cette pression et que ce dernier se trouve alors au moins sous deux phases. L'étude des transformées linéaires ([2]) a effectivement permis de vérifier que les signaux enregistrés sont la somme de deux composantes dès que $p > 0,5$ Torr. Les largeurs de celles-ci restent constantes et égales à 0,28 et 0,09 Gs (à $\pm$ 0,01 Gs) pour $p < 1$ Torr. Pour la pression supé-



× Isotherme par gravimétrie; △ S intégrale du signal total;
○ S intégrale de la composante large.

rieure à 1,5 Torr, l'intensité de la raie fine est trop grande pour que l'on puisse séparer les composantes. De plus, l'intégrale de la composante large d'absorption, qui coïncide avec celle du signal total pour $p < 0,4$ Torr environ, reste sensiblement constante quand p croît de 0,6 à 1 Torr. Nous avons vérifié que la variation de l'intégrale de cette composante large a la forme d'une isotherme de type Langmuir pour $0,02 < p < 1$ Torr.

Zimmerman et coll. avaient déjà montré l'existence d'une phase fortement liée au réseau dont le temps de relaxation spin-spin est voisin de 2.10^{-4} s et indépendant du taux de recouvrement de la surface. L'isotherme d'adsorption d'eau à 25°C peut donc être considérée comme la résultante de deux courbes : l'une correspondant à la raie large et ayant la forme d'une isotherme de type Langmuir (dans l'intervalle de pression où on peut l'isoler), l'autre associée à la raie étroite et de type III de la classification de Brunauer, tout au moins dans le domaine de pression étudié. Eyraud ([4]) est arrivé à une conclusion semblable par mesure au

calorimètre des chaleurs d'adsorption d'eau. L'existence d'une composante ayant la forme d'une isotherme de Langmuir, et les fortes chaleurs d'adsorption correspondantes semblent montrer l'existence d'une chimisorption d'eau sur le gel de silice. Celle-ci est confirmée et précisée par les résultats ci-après.

2. L'échantillon étant porté à la *température d'expérience de* — 196°C, le signal RMN de l'eau de constitution du gel de silice traité sous vide à 500°C est formé d'une seule raie de 0,38 Gs de large [5]. Cette eau de constitution se trouve en surface, exclusivement sous forme d'hydroxyles. Après adsorption d'eau à température ambiante, sous une pression $p = 1{,}2$ Torr, donc pour laquelle les deux composantes existent, le signal détecté à — 196°C est formé d'une raie large caractéristique de l'eau adsorbée sous forme moléculaire, et d'une raie étroite dont l'intensité et la largeur ($0{,}50 \pm 0{,}01$ Gs) sont légèrement supérieures à celles du signal de l'eau de constitution seule.

L'élargissement du signal étroit est dû à l'influence de l'eau adsorbée, quelle que soit sa forme, sur le champ local des protons des groupes OH de constitution. Mais l'augmentation de son intensité traduit un accroissement du nombre d'hydroxyles. La chimisorption mise en évidence doit donc correspondre à la formation de groupes silanol, vraisemblablement par rupture de certaines liaisons siloxane relativement instables suivant le schéma $a \rightarrow b$.

OH–Si, Si–O–Si, OH–Si $\xrightarrow{+H_2O}$ OH–Si, OH–Si, OH–Si, OH–Si $\xrightarrow{-2H_2O}$ Si–O–Si, Si–O–Si

(a) (b) (c)

3. Nous avons aussi suivi la cinétique d'adsorption d'eau, à température ambiante, en enregistrant en fonction du temps t, l'évolution du signal RMN dès l'introduction de la vapeur d'eau sous pression maintenue constante de 1,2 Torr. Nous constatons que : 1° la largeur du signal décroît brusquement de 0,28 à 0,11 Gs lors de l'introduction de la vapeur d'eau, puis augmente en fonction du temps pour atteindre la valeur 0,14 Gs à $t \simeq 300$ mn; la hauteur croît puis décroît et reste constante après 300 mn environ; 2° les deux composantes ont des largeurs constantes (0,28 et 0,09 Gs à $\pm$ 0,02) en fonction du temps mais leur hauteur varie; au début de l'adsorption, la composante fine est prépondérante; puis son intensité décroît lentement alors que celle de la composante large augmente. Cette évolution très lente du signal et particulièrement de la composante large, nous semble caractéristique d'une adsorption chimique.

4. L'évolution du signal enregistré à la fréquence de 100 MHz à température ambiante, en fonction de la pression de vapeur d'eau, diffère légè-

rement de celle de 56,4 MHz. En effet, la largeur de la courbe d'adsorption augmente très légèrement dès l'introduction d'une très faible pression de vapeur d'eau, et présente un léger maximum pour $p \simeq 0,4$ Torr. Or, lorsque la pression est inférieure à cette valeur, le signal total enregistré est confondu avec la composante large. Nous pensons que cet élargissement est dû à une différence de susceptibilité magnétique locale ou traduit une faible distribution de la force de liaison O—H des hydroxyles formés provenant d'une légère hétérogénéité des liaisons siloxane rompues par chimisorption de H_2O.

5. Le xérogel de silice P traité à 500°C sous vide *jusqu'à l'équilibre pondéral* a une concentration en eau de constitution de 1,5 %. Après adsorption d'eau, puis un nouveau traitement à 500°C sous vide, sa concentration en eau de constitution n'est plus que de 1,2 %. Elle est encore légèrement plus faible après un second cycle adsorption-désorption. L'adsorption d'eau facilite donc la déshydratation ultérieure du solide. Ceci semble montrer que les deux OH formés par chimisorption d'une molécule d'eau ne se recombinent pas forcément entre eux lors de la désorption. Ce résultat s'explique facilement à l'aide du schéma précédent où l'on voit que la probabilité d'éliminer les hydroxyles $OH_{(1)}$ et $OH_{(2)}$, donc d'obtenir la forme (C), est beaucoup plus faible sur la surface (*a*) relativement déshydratée que sur la surface (*b*) après chimisorption d'eau. Ces résultats pondéraux relatifs à l'adsorption-désorption semblent confirmer l'existence de cette chimisorption mise en évidence par RMN.

Ces résultats précisent ceux obtenus par Kvlividze et coll. ([6]) à l'aide de la RMN, ainsi que ceux de Sidorov ([7]) et de Folman et Yates ([8]) par étude infrarouge. Ces auteurs ont mis en évidence une lente chimisorption de l'eau sur les sites autres que les OH superficiels, sans cependant préciser la nature de celle-ci.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) Plank, *Catalysis*, 1, 1954, p. 341.
(2) Demarquay et Fraissard, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1156.
(3) Zimmerman, Holmes et Lasater, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 91 et 1157-1161.
(4) Eyraud, *Thèse*, Lyon, 1965.
(5) Demarquay, Fraissard et Imelik (sous presse).
(6) Kvlividze, Jevskaya, Egorova, Kiselev et Sokolov, *Kinetica i Kataliz*, 3, 1962, p. 91-98.
(7) Sidorov, *Phys. Chem. U. R. S. S.*, 30, 1956, p. 995.
(8) Folman et Yates, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1684.

J. D. et B. I. : *Institut de Recherche sur la Catalyse, C. N. R. S., 69-Villeurbanne, Rhône;*

J. F. : *Laboratoire de Chimie générale, Université Paris VI, 11, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.*

CATALYSE. — *Étude cinétique et mécanisme de la dismutation du pentène-2 par catalyse homogène.* Note (*) de MM. **Lucien Ramain** et **Yves Trambouze**, présentée par M. Paul Laffitte.

La dismutation requiert la présence d'oxygène qui forme un complexe avec l'alcoylaluminium. Ce composé vient se substituer à un CO en position *trans* dans le tungstène pentacarbonyle triphénylphosphine et deux molécules d'oléfine peuvent s'insérer entre les deux plans ainsi formés pour donner, par transalcoylidénation, la réaction de dismutation.

En 1964, Banks et Bailey (1) découvrent une nouvelle réaction catalytique qu'ils appellent « disproportionation » des oléfines et qui peut se schématiser ainsi :

$$2\,C_n H_{2n} \rightleftharpoons C_{n-1} H_{2(n-1)} + C_{n+1} H_{2(n+1)}.$$

Un grand nombre de catalyseurs solides, les principaux dérivant du tungstène et du molybdène, sont utilisables entre 90 et 300°C. En 1967, Calderon, Chen et Scott (2) signalent que cette réaction peut également se faire par catalyse homogène en présence d'un complexe de tungstène ou de molybdène et d'un acide de Lewis tel qu'un alcoylaluminium, à des températures comprises entre 0 et 25°C.

Cette réaction étant très récente, peu d'études ont été effectuées sur son mécanisme. Calderon et coll. (3) utilisent des molécules marquées, Wang et Menepace (4), Hugues et coll. [(5), (6)] en étudièrent la stéréochimie, mais nulle hypothèse n'avait été avancée sur les étapes élémentaires, en particulier l'interaction complexe-oléfine, et sur le rôle joué par l'indispensable acide de Lewis.

Le présent travail a pour but de combler en partie cette lacune en étudiant la cinétique de la réaction dans le cas particulier du pentène-2 et l'influence de divers paramètres connus ou que nous avons mis en évidence.

1. Conditions expérimentales. — Le système catalytique que nous avons choisi est l'un de ceux étudiés par Hérisson (7) : tungstène pentacarbonyle triphénylphosphine $W(CO)_5PPh_3$ comme catalyseur proprement dit, et le dichlorure d'éthylaluminium (Cl_2EtAl) comme acide de Lewis. Le solvant est le chlorobenzène. Réactifs et solvant sont soigneusement purifiés et desséchés et conservés sous une légère pression d'argon sec. Le complexe est préparé sous atmosphère inerte par action de la triphénylphosphine sur le tungstène hexacarbonyle dans l'éther diméthylique du diéthylèneglycol. Sa nature et sa pureté sont vérifiées par le point de fusion (147°C), l'analyse élémentaire, l'absorption infrarouge et la spectrographie de masse. Le réacteur est en deux parties : la partie inférieure, d'une capacité d'environ 350 ml est en verre; la partie supérieure est un chapeau métallique supportant vannes et tubulures d'introduction

sous argon des réactifs et de prélèvement d'échantillons gazeux. Ces derniers sont analysés par chromatographie à ionisation de flamme, l'étalon interne est le propane. Les concentrations utilisées sont de l'ordre 10^{-5} mole pour le complexe, 10^{-4} pour l'alcoylaluminium et 10^{-2} pour le pentène. L'équilibre thermodynamique, à la température ambiante, correspond à environ 50 % de pentène transformé, est atteint en moins de 1 h.

2. Étude cinétique. — Les premiers essais effectués ont bien donné les produits attendus de la réaction et seulement ceux-ci (réaction dite « propre »)

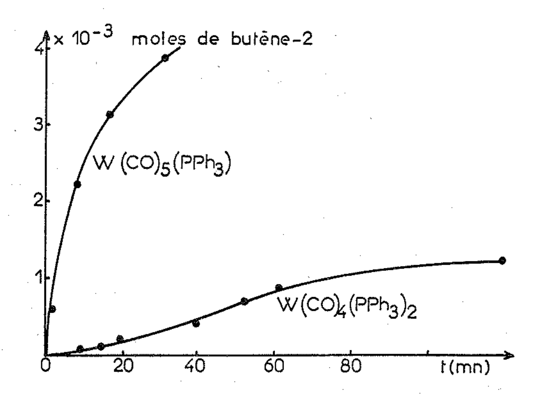
$$2\,C_5H_{10} \rightleftharpoons C_6H_{12} + C_4H_8,$$

mais les vitesses variant considérablement d'une expérience à l'autre, nous avons cherché quel facteur non signalé, pouvait être à l'origine de ces résultats erratiques et nous avons pensé à l'oxygène.

2.1. *Influence de l'oxygène.* — Il est apparu qu'en l'absence totale d'air la réaction de dismutation ne se produit pas. Elle se déclenche dès que l'on introduit de faibles quantités d'oxygène. Nous avons mis en évidence que seul $EtAlCl_2$ absorbe ce gaz à raison de 0,5 mole/mole pour donner un composé du type $C_2H_5OAlCl_2$. Mais si on ajoute le complexe et le pentène à ce composé, la réaction n'a pas lieu. Par contre, si l'on introduit l'oxygène dans le milieu réactionnel, sa consommation diminue de moitié et le système est actif. Il semble donc que l'oxygène agisse différemment sur $EtAlCl_2$ en présence ou en l'absence du complexe.

2.2. *Ordre de la réaction et énergie d'activation.* — Les teneurs en eau, inhibiteur (5.10^{-6}) et en oxygène (1 mole /mole $EtAlCl_2$) étant rigoureusement fixées, nous avons déterminé les ordres partiels par rapport aux différentes individualités présentes : 1 pour le réactif, le complexe et l'alcoylaluminium. L'énergie d'activation, mesurée entre -11 et $+20{,}2^{\circ}C$ est de $10{,}5 \pm 1$ kcal/mole.

3. Étude du mécanisme réactionnel. — Des réactions effectuées avec du C_4D_8 et diverses oléfines d'une part ([8]), avec du propylène marqué d'autre part ([8]) montrent que la dismutation procède selon un mécanisme de transalcoylidénation. D'après Hugues ([6]), le mécanisme catalytique impliquerait trois étapes : complexation d'une, puis de deux molécules d'oléfine avec le composé du métal de transition et décomposition du complexe bis-oléfinique en produits de réaction. D'après cette hypothèse, l'ordre par rapport à l'oléfine doit varier entre zéro et deux selon que l'on opère à forte ou faible concentration. L'ordre 1 que nous avons obtenu n'est donc pas incompatible avec le schéma de Hugues. Celui-ci, cependant, n'explicite pas la nature du complexe oléfinique ni l'action de l'acide de Lewis. C'est ce que nous avons essayé de faire à la lumière des faits observés, en particulier l'indispensable présence d'oxygène.



Il est probable que l'alcoylaluminium présent dans le milieu réactionnel est sous forme dimère ([9]). L'addition d'oxygène peut produire deux réactions : l'une, classique, donne le dérivé éthoxy :

$$(C_2H_5)_2\,Al_2Cl_4 + O_2 \rightarrow 2\,C_2H_5OAlCl_2$$

et qui correspond à la consommation d'oxygène observée en l'absence du complexe, l'autre serait une oxydation partielle suivie d'un réarrangement :

$$\begin{matrix} Cl \\ Et \end{matrix} \!>\! Al \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} Al \!<\! \begin{matrix} Et \\ Cl \end{matrix} + 1/2\,O_2 \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ Et \end{matrix} \!>\! Al \begin{matrix} Cl \\ O \\ | \\ Et \end{matrix} Al \!<\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

ce qui correspond bien à la qualité d'oxygène consommé par le mélange $EtAlCl_2$-$W(CO)_5PPh_3$. Ce composé affaiblirait une liaison CO—W et permettrait ainsi la départ de CO et l'insertion d'une molécule d'oléfine entre W— et Al— comme cela est admis en polymérisation. Une réaction similaire introduirait la deuxième molécule d'oléfine.

On peut se demander si l'insertion des deux molécules d'oléfine s'effectue à l'emplacement de deux CO adjacents du plan carré de l'octaèdre, donc en position *cis* par rapport au coordinat PPh_3 ou, ce qui est plus probable, pour des raisons de symétrie, du CO en position *trans*. Pour résoudre ce problème, nous avons préparé le complexe tungstène tétracarbonyle bis-triphénylphosphine *trans* et l'avons essayé dans les mêmes conditions que le premier complexe. La figure compare les deux courbes de vitesse et montre qu'au départ, le complexe *trans* est inactif; l'activité qui se développe dans le temps provient de l'isomérisation du *trans* en *cis*, c'est-à-dire au fur et à mesure qu'une molécule de CO passe en position *trans*.

Nous pouvons alors décrire le mécanisme de la façon suivante : formation en présence simultanée d'oxygène, de $EtAlCl_2$ et de complexe, d'un composé aluminique $C_2H_5OAlCl_4C_2H_5$ stabilisé par le complexe et qui vient se

substituer au CO en position *trans* sous forme d'un système plan carré parallèle au plan carré de l'octaèdre; entre les deux plans, viennent s'insérer les deux molécules d'oléfine qui peuvent alors se transalcoylidéniser et donner lieu à la réaction de dismutation. Ce schéma rend compte des faits observés, en particulier la nécessité de la présence d'un tiers corps tels que les alcoylaluminium, et l'effet de l'oxygène.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) R. L. Banks et G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem.*, 3, 1964, p. 170.
(2) N. Calderon, H. Y. Chen et K. W. Scott, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3327.
(3) N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy et K. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4133.
(4) J. L. Wang et H. R. Menapace, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3794.
(5) E. A. Zuech, W. B. Hugues, D. H. Kubicek et E. T. Kittleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 528.
(6) W. B. Hugues, *Chem. Commun.*, 1969, p. 431; *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 532.
(7) J. L. Hérisson, *Thèse*, Paris, mai 1970.
(8) J. C. Mol, J. A. Moulijn et C. Boelhouver, *J. Catalysis*, 11, 1968, p. 87.
(9) G. E. Coates, *Composés organométalliques*, Dunod, Paris, 105.

C. N. R. S.,
Institut de Recherches
sur la Catalyse,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne*,
Rhône.

SPECTROCHIMIE. — *Absorption ν_{OH} d'alcools deutériés sur le carbone fonctionnel.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Weinman**, **Maryvonne Mailloux**, **Josette Livet** et M. **Serge Weinman**, présentée par M. Jean Roche.

Le dédoublement de la bande de vibration ν_{OH} des alcools a été attribué à une interaction entre l'oxygène de l'hydroxyle et un hydrogène du squelette hydrocarboné. L'absorption ν_{OH} des alcools deutériés sur le carbone fonctionnel étant identique à celle des alcools non deutériés correspondants, on en déduit que l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel ne participe pas à cette interaction intramoléculaire.

Le dédoublement quasi général de la bande de vibration de valence ν_{OH} des alcools a fait l'objet de nombreux travaux; nous avons attribué ce phénomène à une interaction intramoléculaire de faible énergie entre l'oxygène de l'hydroxyle et un hydrogène du squelette hydrocarboné stériquement proche, la composante située du côté des basses fréquences correspondant à l'état lié. Cette interprétation est justifiée par le fait que, dans des conditions expérimentales ne permettant pas la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires, le rapport de l'intensité des composantes du doublet, qui mesure l'importance de l'état lié, est fonction de l'environnement du groupe hydroxyle, mais est invariant dans un intervalle de température de 120° (180-300°K) [(1), (2)].

L'observation des modèles moléculaires montre que la distance entre l'oxygène de l'hydroxyle et l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel, de l'ordre de 2 Å, est l'une des distances HO ... HC les plus courtes existant dans ce type de molécules. On pourrait donc penser que l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel est impliqué dans l'interaction HO ... HC, bien qu'il y ait, dans ce cas, discordance entre la constance de la distance O...H, imposée par les angles de valence, et les grandes variations du rapport de l'intensité des composantes du doublet observées en fonction du contexte structural.

Afin d'apporter un argument expérimental, nous avons étudié l'absorption ν_{OH} d'alcools dans lesquels un deutérium a été substitué à l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel. Si cet atome participe à une interaction avec l'hydroxyle, le coefficient de doublet de l'alcool deutérié doit être différent de celui de l'alcool non deutérié.

Technique. — Les spectres sont enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre « P. E. C. 13 » (prisme en LiF, largeur spectrale de fente : 6 cm^{-1}). Les produits sont étudiés en solution dans le CS_2 « Uvasol » à la concentration de 5.10^{-3} M; le trajet optique est de $20 - 5 = 15$ mm, une cuve de 5 mm

placée sur le faisceau de référence permettant de compenser l'énergie perdue par réflexion. Les composantes de l'absorption sont isolées par décomposition graphique et leurs coefficients d'absorption intégrés déterminés par mesure de l'aire [1].

TABLEAU

Composés	Non deutériés A_t	Non deutériés A_1	Non deutériés A_2	Non deutériés D	Deutériés A_t	Deutériés A_1	Deutériés A_2	Deutériés D
Butanol-2	1,80	1,36	0,44	0,25	1,80	1,38	0,42	0,24
OH-3 β (5 α) androstane	1,65	1,35	0,30	0,18	1,67	1,35	0,32	0,19
OH-17 β (5 α) androstane	1,81	1,51	0,30	0,17	1,80	1,50	0,30	0,17
OH-17 β (5 β) androstane	1,82	1,52	0,30	0,17	1,80	1,51	0,29	0,16

A_t : coefficient d'absorption intégré de la bande totale.

A_1 : coefficient d'absorption intégré de la composante située du côté des hautes fréquences (état libre).

A_2 : coefficient d'absorption intégré de la composante située du côté des basses fréquences (état lié).

D : coefficient de doublet; $D = 1 - (A_1/A_t)$.

Le butanol-2 (D-2) est d'origine commerciale « Fluka »; les hydroxystéroïdes deutériés sur le carbone fonctionnel ont été synthétisés par réduction des oxostéroïdes correspondants au moyen du borodeutériure de sodium « Merck ». Leur pureté isotopique, contrôlée par spectrographie de masse, est supérieure à 99 % [3].

RÉSULTATS. — Pour les quatre composés étudiés, l'absorption ν_{OH} libre du dérivé deutérié est rigoureusement identique à celle du composé non deutérié correspondant; en particulier, les coefficients de doublet ne diffèrent pas de façon significative (tableau). Ce fait expérimental exclut donc la participation de l'atome d'hydrogène ou de deutérium, porté par le carbone fonctionnel, à l'interaction HO...HC.

Il est difficile de justifier théoriquement ce résultat dans l'ignorance où nous sommes de la nature exacte de ce type d'interaction. On peut cependant considérer que les forces répulsives qui s'exercent entre les orbitales de l'oxygène et celle de l'hydrogène prédominent dans le cas où la distance O...H est nettement inférieure à la valeur classiquement admise pour la somme des rayons de Van der Walls (2,4 à 2,6 Å).

D'après les mesures que nous avons effectuées sur les modèles d'une cinquantaine d'alcools aliphatiques ou stéroïdiques, la distance entre l'oxygène fonctionnel et le ou les atomes d'hydrogène apparemment les plus proches est comprise entre 2,3 et 2,6 Å environ, selon l'environnement structural; elle est donc égale ou légèrement inférieure à la distance minimale de contact de ces atomes. Les distances les plus courtes corres-

pondent à des coefficients de doublet élevés, de l'ordre de 0,5 ou plus. On peut alors penser qu'une interaction intramoléculaire est susceptible d'exister entre l'atome d'oxygène et des atomes d'hydrogène autres que celui lié au carbone fonctionnel lorsque la valeur de l'énergie d'attraction entre ces atomes est optimale, cette condition étant satisfaite pour des distances légèrement inférieures à la somme des rayons de Van der Walls.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) J. Weinman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4259.
(2) J. Weinman et S. Weinman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 925.
(3) J. Livet, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1972.

Laboratoire
de Chimie physique biologique R. 217,
U. E. R. Biomédicale des Saints-Pères,
45, *rue des Saints-Pères*,
75-*Paris*, 6e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la structure intercristalline sur la diffusion du zinc dans les joints de flexion symétriques d'axe* ⟨ 001 ⟩ *de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Ivan Herbeuval** et **Michel Biscondi**, présentée par M. Georges Chaudron.

La diffusion intergranulaire du zinc dans l'aluminium a été étudiée dans des bicristaux de flexion autour de l'axe ⟨ 001 ⟩, grâce aux techniques de la micrographie et de la microsonde électronique. Le phénomène est très sensible à la structure du joint de grains, conditionnée par la désorientation relative des deux cristaux, et à la direction empruntée par l'élément diffusant.

L'emploi de bicristaux orientés avec précision [1] a permis d'étudier de manière systématique, d'une part l'influence de la désorientation relative des cristaux sur la pénétration intergranulaire du zinc dans l'alu-

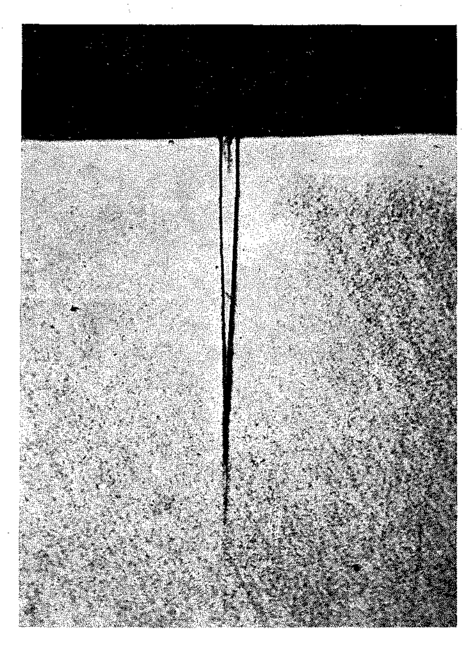


Fig. 1. — Mise en évidence micrographique de la pénétration du zinc dans un joint désorienté de 15°. (G × 60.)

minium de pureté conventionnelle 99,998 %, d'autre part le caractère anisotrope de celle-ci pour un joint de grains donné.

Sur des bicristaux symétriques de flexion, désorientés autour de l'axe ⟨ 001 ⟩, on a réalisé un dépôt électrolytique d'une épaisseur supérieure

à 15 μ. Les couples de diffusion ainsi constitués ont été soumis, en ampoules scellées sous vide, à un recuit de 30 jours à 250°C. La diffusion intergranulaire a été mesurée dans chaque cas selon deux directions, parallèle et normale à l'axe de flexion. Pour cela, deux méthodes ont été utilisées conjointement : une technique micrographique consistant en une attaque d'une seconde de l'échantillon poli (*fig.* 1) par le mélange HF 5 %, HCl 65 %,

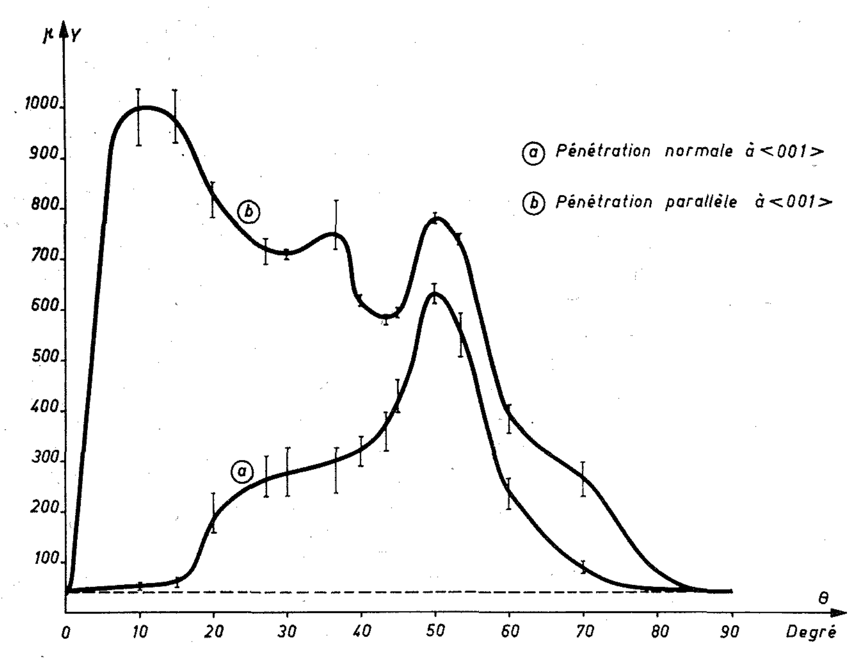


Fig. 2. — Variation de la profondeur de pénétration du zinc mesurée à partir de l'interface Al_{α}-Zn, avec l'angle de désorientation.

HNO_3 30 % et une technique de dosages ponctuels à la microsonde électronique.

Sur la figure 2, on a reporté, en fonction de la désorientation θ, les profondeurs limites de pénétration révélées micrographiquement, dans la direction de l'axe de flexion et dans la direction normale. L'origine des ordonnées a été prise à l'interface Al_{α}-Zn, ligne à partir de laquelle la profondeur de pénétration en volume a été de 40 μ dans tous les cas.

Pour la direction normale à l'axe de flexion, les résultats sont voisins de ceux publiés précédemment sur d'autres métaux de structure C.F.C [(2), (3)], la courbe *a* n'étant toutefois pas symétrique par rapport à la droite $\theta = 45°$. Les joints de macle de faible indice (013), (012) correspondant aux désorientations 36°52′, 53°08′ qui, dans certains cas, manifestent un compor-

tement très remarquable ([4]), ne présentent aucune particularité vis-à-vis de la diffusion.

Dans la direction parallèle à l'axe de flexion, pour toute valeur de la désorientation, la pénétration en zinc est nettement plus élevée. La courbe *b* présente un maximum très accusé pour θ voisin de 10-15°, et deux maximums de moindre amplitude pour $\theta = 37$ et 50°. On notera que cette courbe

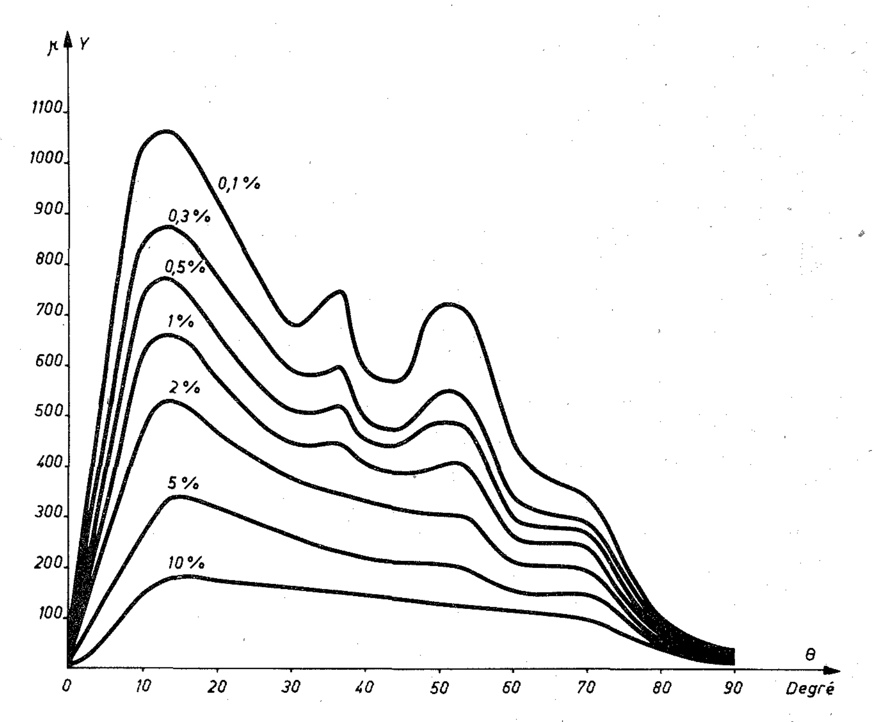


Fig. 3. — Variation de la profondeur atteinte dans la direction de l'axe de flexion par des concentrations données en zinc, en poids pour cent, en fonction de l'angle de désorientation.

n'est pas non plus symétrique par rapport à la droite $\theta = 45°$, ce qui implique que non seulement la position relative des deux réseaux, mais aussi celle du plan de joint conditionnent la diffusion intergranulaire.

L'anisotropie de ce phénomène dépend largement de la désorientation, comme cela a déjà été relaté [([3]), ([5])]. Elle est beaucoup plus accusée au voisinage de $\theta = 0°$, où le rapport des pénétrations dans les deux directions peut atteindre la valeur 50, qu'au voisinage de $\theta = 90°$.

Les résultats précédents présentent une analogie remarquable avec ceux trouvés lors de la corrosion des mêmes joints par l'eau chaude pressurisée ([6]), phénomène dans lequel la diffusion d'hydrogène joue le rôle principal.

La méthode micrographique est, *a priori*, discutable car on n'est pas assuré que les limites de pénétration révélées correspondent à une teneur fixe en élément diffusant. Grâce à la technique de la microsonde électronique, nous avons mesuré, sur les mêmes échantillons, la diffusion au joint dans la direction de l'axe de flexion. Les résultats en ont été reportés sur la figure 3. La courbe relative à la teneur 0,1 % en poids est pratiquement identique à celle obtenue par la méthode micrographique (*fig.* 2). La limite que révèle celle-ci correspond donc à une teneur fixe. Pour des teneurs en zinc croissantes, les différences de comportement entre les divers joints s'estompent peu à peu. C'est ainsi que les maximums locaux obtenus pour $\theta = 37$ et $50°$ disparaissent dès que la concentration au joint atteint 2 %. Pour une teneur de 10 %, la pénétration n'est plus alors qu'une fonction lentement décroissante de θ, entre $\theta = 20$ et $70°$: dans cet intervalle, les joints ne se différencient plus de façon notable les uns des autres.

Les joints étudiés présentent une alternance de zones cylindriques, parallèles à l'axe de flexion, de bon et mauvais accord ([7]). Dans ces dernières, où la densité de lacunes est plus élevée, la diffusion a lieu préférentiellement. On comprend alors que la diffusion soit plus rapide parallèlement à l'axe de flexion que perpendiculairement à lui et que cette anisotropie soit d'autant plus nette que les zones de mauvais accord sont plus individualisées, ce qui est le cas des joints de faible désorientation. Le modèle cité plus haut ([7]) prévoit que les joints de désorientations voisines de 0 et 90° ont des structures différentes; il n'est donc pas étonnant que les comportements à la diffusion ne soient pas comparables dans ces deux régions.

Nous abordons dès à présent, dans les mêmes conditions, l'étude des joints de flexion autour de $\langle 011 \rangle$, qui semblent posséder d'intéressantes particularités structurales ([8]). Notre travail s'orientera ensuite vers une interprétation plus précise des phénomènes observés à partir des données théoriques dont nous disposons [([7]), ([8])].

(*) Séance du 18 octobre 1971.

([1]) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Métal*, 58, 1961, p. 661.
([2]) M. R. Achter et R. Smoluchowski, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1260.
([3]) S. R. L. Couling et R. Smoluchowski, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 1538.
([4]) M. Biscondi, *Thèse*, Paris, 1971.
([5]) R. E. Hoffman, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 97.
([6]) J. Y. Boos et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 978.
([7]) G. C. Hasson, J. B. Guillot, B. Baroux et C. Goux, *Phys. Stat. Sol.*, 2, 1970 (*a*), p. 551.
([8]) G. C. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1971, p. 1048.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'azote sur le comportement à la traction à basse température du fer de zone fondue.* Note (*) de Mme **Françoise Faudot** et M. **Jean Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de l'azote sur la fragilité du fer dépend essentiellement de l'état de cet élément dans la matrice. La température de transition ductile-fragile du fer nitruré trempé est de — 185°C. Lorsque l'azote est précipité, la température de transition varie selon la nature et la morphologie des précipités.

Nous avons étudié l'influence de l'azote sur la température de transition ductile-fragile du fer, pour différentes répartitions de cet élément dans la matrice.

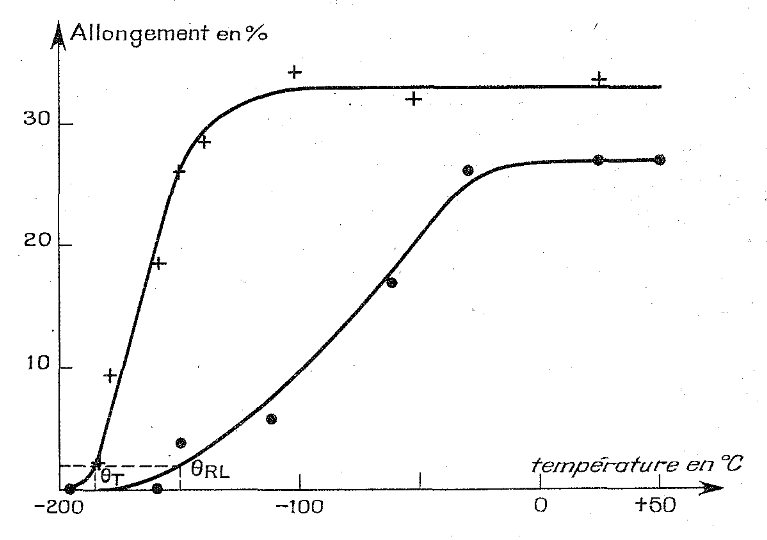


Fig. 1. — Variation des allongements maximaux en fonction de la température de l'essai de traction pour du fer nitruré trempé ou refroidi lentement.

Fer nitruré : ● Refroidi lentement; + Trempé.

Tout d'abord, nous avons comparé le cas où l'azote se trouve maintenu en solution solide par la trempe et le cas où des précipités $Fe_{16}N_2$ se sont formés par refroidissement lent [1]. La température de transition a été déterminée à partir de la mesure des allongements maximaux en traction, comme précédemment pour le fer de zone fondue [2]. Les éprouvettes de traction sont des fils de 3 mm de diamètre, de longueur utile 20 mm,

obtenus à partir d'un barreau d'alliage Fe-N ([3]). Le tréfilage doit être précédé d'un recuit de 1 h à 850°C sous azote pur.

Deux séries d'échantillons sont recristallisés par un recuit de 1 h à 850°C sous azote purifié. Les éprouvettes sont ensuite maintenues 2 h à 590°C dans la même enceinte. Ce traitement est suivi soit d'une trempe à 0°C, soit d'un refroidissement lent.

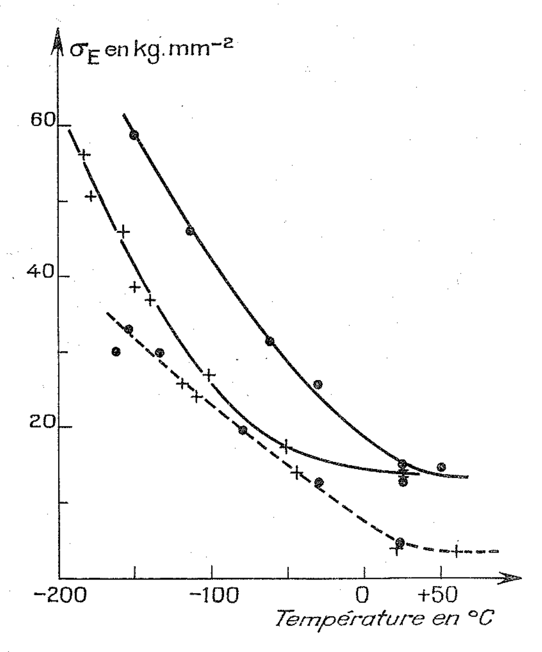


Fig. 2. — Variation de la limite élastique du fer nitruré trempé refroidi lentement en fonction de la température de l'essai de traction.

Fer de zone fondue — — — — Fer nitruré ————
● Refroidi lentement; + Trempé.

Après trempe, les échantillons sont conservés dans l'azote liquide jusqu'à la traction. La teneur en azote du métal ainsi traité est de $312 . 10^{-6}$ en poids. La section des éprouvettes présente alors environ 500 grains.

La figure 1 met en évidence les températures de transition ductile-fragile du fer nitruré trempé (— 185°C), et de ce même fer refroidi lentement (— 150°C). Le métal trempé est plus ductile que le métal refroidi lentement.

Dans le domaine fragile, la rupture des échantillons de fer nitruré est toujours transgranulaire. Dans le cas du fer de zone fondue trempé, la rupture est intergranulaire. La comparaison de ces résultats montre que

la présence d'azote modifie le mécanisme de la rupture. Ceci semble indiquer l'existence d'une interaction, soit entre l'azote et les impuretés résiduelles du métal de zone fondue nitruré, soit entre l'azote et les joints de grains.

Sur la figure 2 sont reportées en fonction de la température, les charges à la limite élastique du fer nitruré trempé et celles du fer nitruré refroidi lentement. Nous constatons que les composantes athermiques ont la même

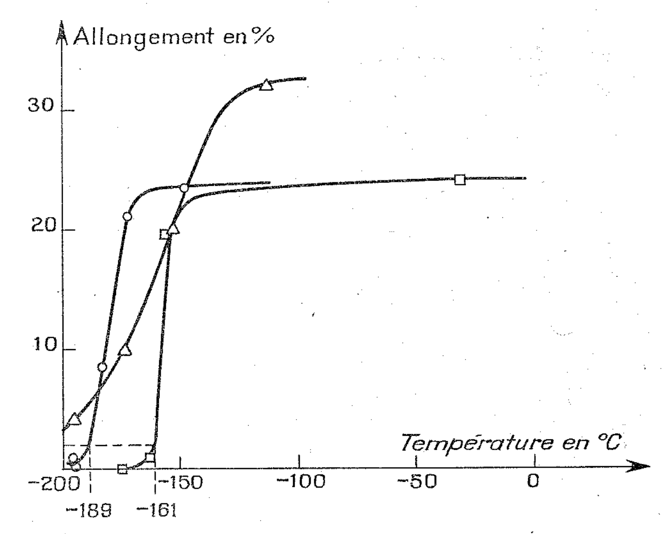


Fig. 3. — Variation des allongements maximaux en fonction de la température de l'essai de traction pour du fer nitruré trempé et revenu à 160, 250 et 300°C.

Fer nitruré : □ Revenu à 160°C ○ Revenu à 250°C △ Revenu à 300°C

valeur que le métal nitruré soit trempé ou refroidi lentement. L'addition d'azote au fer de zone fondue a pour effet d'augmenter les contraintes internes dans le métal. Ce phénomène a déjà été observé sur des monocristaux de fer nitruré ([4]).

Dans le domaine des basses températures, la présence d'azote modifie la variation de la composante thermiquement activée en fonction de la température. Pour le fer nitruré trempé, cette composante apparaît à partir de — 30°C et à température ambiante dans les autres cas.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la répartition des précipités de nitrures dans le fer sur la température de transition ductile-fragile. Une étude antérieure ([3]) nous a permis de situer trois stades de précipitation qui sont obtenus par des revenus à différentes températures d'échantillons initialement trempés depuis 590°C.

La figure 3 montre qu'après revenu à 160°C, les précipités étant sous forme de $Fe_{16}N_2$ ([3]), la température de transition est de — 161°C. Après

revenu à 250°C, elle est de — 189°C. Lorsque les précipités sont finement dispersés dans la matrice sous forme de Fe_4N (3), le métal est encore ductile à la température de l'azote liquide.

La température de transition ductile-fragile du fer est donc influencée par la nature et la morphologie des nitrures précipités dans la matrice.

Pour mettre en évidence le rôle spécifique de l'azote sur la fragilité du fer, en comparant ces résultats à ceux obtenus avec le fer de zone fondue (2), il est nécessaire de tenir compte de la différence de taille de grains. Il est généralement admis que l'augmentation du nombre de grains diminue la température de transition ductile-fragile du fer [(5), (6)]. Cependant, les travaux récents de Leslie et coll. [(7), (8)], semblent indiquer que cette température est indépendante de la taille des grains.

A l'état trempé, si l'on admet les conclusions de Leslie, l'addition d'azote en solution solide rend le métal plus ductile. Par contre, à l'état refroidi lentement, quelle que soit l'influence de la taille des grains envisagée précédemment, l'azote sous forme de précipités $Fe_{16}N_2$ fragilise le métal.

L'étude des températures de transition montre que l'influence de l'azote sur la fragilité du fer dépend essentiellement de l'état de cet élément dans le métal.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) W. P. Rees, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 1955, p. 382-387.

(2) F. Faudot, J. Bigot et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1318.

(3) C. Bertrand, F. Faudot, J. Bigot et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1287.

(4) A. S. Keh et Y. Nakada, *Canad. J. Phys.*, 45, 1967, p. 1101.

(5) I. Codd et N. J. Petch, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 30.

(6) I. Gupta, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 323.

(7) W. C. Leslie, R. J. Sober, S. G. Babcock, S. J. Green, *Trans. A. S. M.*,, 62, 1969, p. 690.

(8) W. C. Leslie, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 1989.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Mise en évidence de transitions dans des films d'alcools gras sur des surfaces de glycérine au-dessus de leur point de fusion par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Germain Untz** et **Joseph Serpinet**, présentée par M. Maurice Letort.

La chromatographie en phase gazeuse a permis de mettre en évidence l'élévation apparente du point de fusion de films monomoléculaires d'alcools gras déposés sur une surface liquide de glycérine. Ces résultats sont à rapprocher de phénomènes semblables observés récemment sur des surfaces de kieselguhr et confirment l'intérêt de la chromatographie pour l'étude des transitions des films minces.

Des travaux récents dans ce laboratoire ont mis en évidence un phénomène complexe de fusion pour des hydrocarbures étalés sur un support solide hydroxylé à base de kieselguhr [1]. Deux transitions sont observées dans les rétentions chromatographiques d'hydrocarbures et de fluorocarbures, la deuxième apparaît quelques degrés au-dessus de la précédente et semble liée à l'existence d'un film recouvrant un matériau d'énergie superficielle élevée.

Une étude similaire sur des films minces d'alcools gras déposés à la surface de liquides hydroxylés tels que la glycérine nous a permis de mettre en évidence des transitions nouvelles très au-dessus du point de fusion des alcools. Ces phénomènes semblent apparentés à ceux que nous observons sur des kieselguhrs.

Nous utilisons un appareillage chromatographique mis au point par Jequier [2] dans ce laboratoire.

Nous imprégnons d'abord du « Chromosorb P » avec 20 % de glycérol au moyen de méthanol évaporé ultérieurement. Lors d'une deuxième imprégnation au moyen de chlorure de méthylène, nous déposons un film de *n*-pentadécanol. Nous donnons à titre d'exemple les résultats obtenus avec les solutés heptane et C_8F_{17}-C_2H_5 [3]. Ce dernier composé a été choisi pour sa faible solubilité dans les hydrocarbures et sa solubilité à peu près nulle dans le glycérol.

En chromatographie en phase gazeuse de partage ou d'adsorption, la courbe obtenue en portant le logarithme de volume de rétention en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite dont la pente est proportionnelle à la chaleur de solution du soluté dans la phase stationnaire ou à la chaleur d'adsorption.

La fusion de la phase stationnaire se traduit par un accroissement du volume de rétention car généralement à l'état solide la diffusion du soluté est trop lente pour que la masse de la phase stationnaire participe à la rétention.

Le diagramme complet avec une phase stationnaire fusible dans les coordonnées (log V_R, 1/T) se compose donc en général à température

croissante de deux droites décroissantes séparées par un brusque accroissement au point de fusion.

C'est le logarithme du volume de rétention spécifique par gramme de remplissage (log V_{Rg}) que nous avons adopté pour nos diagrammes. Ce

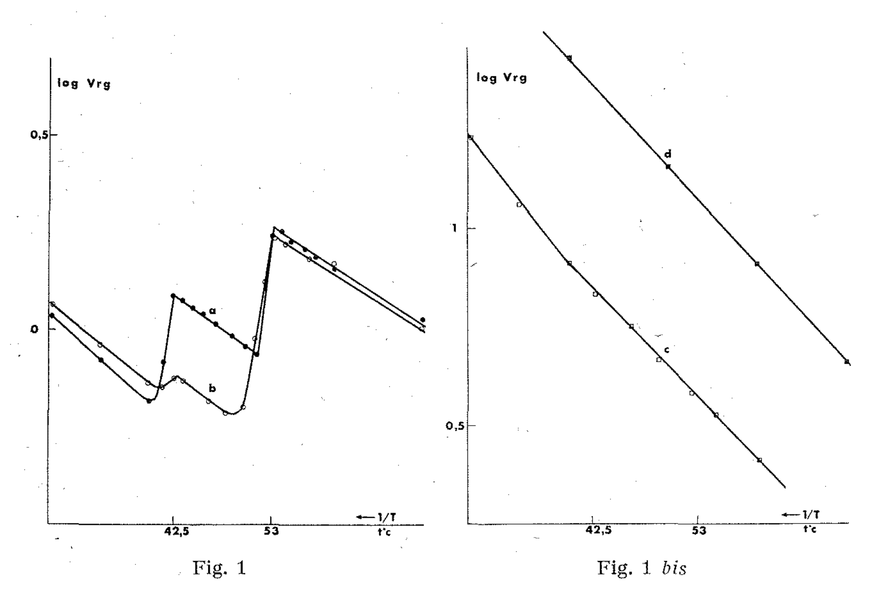


Fig. 1 Fig. 1 *bis*

Fig. 1 et 1 *bis*. — Soluté : $C_8F_{17}C_2H_5$.
Imprégnation sur « Chromosorb P » de 20 % glycérol et
(*a*) 1 % pendadécanol; (*b*) 0,4 % pentadécanol;
(*c*) 0,15 % pentadécanol; (*d*) glycérol seul.

volume de rétention est en effet directement proportionnel dans notre cas à l'aire de l'interface gaz-liquide ce qui permet la comparaison des adsorptions à cette interface pour différentes colonnes.

Les courbes expérimentales présentent en fait deux discontinuités relativement brusques. Le premier accroissement de la rétention se produit à la température de fusion du pentadécanol (42,5°C) mesurée indépendamment. Le deuxième accroissement apparaît à 53°C. Ces deux températures sont indépendantes du soluté et de la proportion de pentadécanol et de glycérol.

Essai d'interprétation. — Serpinet et Robin ont mis en évidence deux transitions dans le cas d'un hydrocarbure déposé sur le support hydroxylé nu et les ont attribuées respectivement aux fusions du produit condensé dans les pores du solide et du film mince recouvrant le reste du support.

Il semble que nous observons ici le même phénomène. La première transition correspond bien à la fusion du pentadécanol en excès ne formant pas de film. Elle est particulièrement marquée pour les solutés hydrocarbure qui sont très solubles dans le pentadécanol liquide.

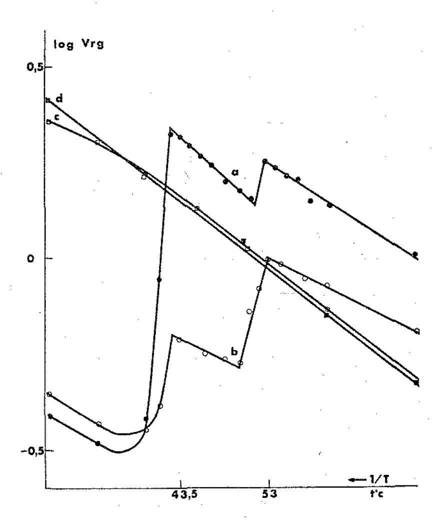


Fig. 2. — Soluté : heptane.
Conventions des figures 1 et 1 *bis*.

La deuxième discontinuité pourrait effectivement correspondre à la fusion d'un film mince de pentadécanol sur le glycérol. A l'état solide, le film étant compact, les molécules de soluté hydrocarbures ou perfluorocarbures restent à la surface du film constitué surtout de groupes CH_3 d'énergies assez faibles; l'adsorption y est donc limitée. Lors de la fusion du film, les molécules d'alcool deviennent mobiles et permettent aux solutés à la fois de se dissoudre dans le film et d'accéder à la surface et à la masse du glycérol, ce qui conduit à une rétention bien plus forte. Ainsi l'adsorption de C_8F_{17}-C_2H_5 sur le film qui serait solide est 40 fois plus faible que sur le glycérol seul, mais elle n'est plus que 4 fois plus faible sur le glycérol couvert d'un film qui serait liquide.

Il n'est toutefois pas certain que tous les degrés de liberté qui caractérisent la fusion soient acquis en même temps pour ce milieu bidimensionnel et nous n'excluons pas que le phénomène observé par chromatographie ne corresponde au passage d'un état de « liquide mésomorphe » à un état de « liquide expansé » conformément aux observations faites par Trapeznikov (4) par des mesures de viscosité sur des films aqueux d'alcools gras.

Nous avons fait varier la quantité de pentadécanol sur le glycérol (tous les taux d'imprégnation s'entendent par rapport au support nu). Avec 1 %

de pentadécanol il semble qu'il y ait un grand excès d'alcool par rapport à la quantité nécessaire pour la formation d'un film continu, car l'augmentation des rétentions lors de la transition normale de fusion à 42,5°C avec des solutés hydrocarbures reste importante. Avec 0,4 % de pentadécanol cette première transition diminue comme doit diminuer l'excès de pentadécanol non réparti à l'état de film. Avec 0,15 % nous n'observons plus de transition, le film ne présente plus le même état ou du moins est discontinu.

Un calcul effectué à partir des valeurs de Krejci ([5]) donnant l'aire de l'interface gaz-liquide en fonction du taux de charge en phase liquide déposée sur le support solide et en admettant que les molécules de pentadécanol sont dressées verticalement sur le film avec une aire de 20 $Å^2$ par molécule, montre que le film est compact jusqu'à un taux de 0,2 % de pentadécanol. Ce résultat interprète assez bien l'évolution de la forme de nos courbes avec un taux décroissant de pentadécanol. Le rôle de la force attractive des groupes hydroxylés du glycérol sur la fusion des alcools gras du film est mis en évidence par des expériences que nous signalons brièvement sur d'autres liquides hydroxylés et des films d'autres matériaux :

— Nous observons deux transitions également avec du stéarate de méthyle étalé sur du glycérol, l'une à 35°C, l'autre à 41,5°C, soit un écart de 6°,5 au lieu de 10,5 avec le pentadécanol (ou l'octadécanol). Le groupe polaire du stéarate de méthyle étant moins actif que celui du pentadécanol, les interactions par liaison hydrogène du glycérol avec l'ester sont moins fortes qu'avec l'alcool.

— Le pentadécanol déposé sur de l'éthylèneglycol présente également deux transitions, l'une à 39°C et l'autre à 45°C. L'écart est réduit à 6° en conformité avec l'énergie superficielle plus faible du glycol.

Les transitions mises en évidence sont en voie d'étude par des méthodes non chromatographiques. Mais la chromatographie en phase gazeuse est une méthode simple pour la mise en évidence de phénomènes nouveaux à la surface de liquides hydroxylés par le biais de solutés utilisés comme indicateurs de résistance au transfert de masse au voisinage des interfaces.

La Société « Ugine-Kuhlmann » nous a fourni son aide matérielle pour la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

([1]) J. Serpinet et J. Robin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1765.
([2]) W. Jequier, *Thèse Dr. Sc.*, Lyon, 9 mars 1970.
([3]) Procuré par la Société « Ugine-Kuhlmann ».
([4]) A. Trapeznikov, *Acta Physicoch. U. R. S. S.*, 19, 1944, p. 553.
([5]) Krejci, *Coll. Czechoslov. Chem. Communication*, 32, 1967, p. 1152.

Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une synthèse nouvelle de quelques familles de sulfures mixtes à base de lanthanides.* Note (*) de MM. **Guy Sallavuard** et **René-A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

La sulfuration par H_2S d'oxycarbonates amorphes et mixtes contenant des éléments lanthanidiques associés à différents autres métaux et provenant de la pyrolyse des complexes citriques correspondants, permet d'obtenir de nombreux sulfures mixtes dont trois familles d'exemples sont décrits.

Dans une Note précédente (1), nous avions montré l'intérêt, pour obtenir des sulfures simples de lanthanides ainsi que leurs solutions solides, de soumettre à la sulfuration (par H_2S ou les mélanges $H_2S + H_2$) un oxycarbonate amorphe provenant de la pyrolyse à l'air d'un complexe citrique contenant un ou plusieurs lanthanides.

Le fait de pouvoir préparer des citrates mixtes renfermant une ou plusieurs terres rares associées à un ou plusieurs autres éléments métalliques (2), nous a permis d'obtenir, par pyrolyse, des oxycarbonates mixtes où les différents métaux se retrouvent dans les mêmes proportions que dans le citrate de départ, proportions que l'on peut d'ailleurs faire varier dans de larges limites. De tels oxycarbonates mixtes constituent alors des matières premières de choix à soumettre à la sulfuration pour synthétiser des sulfures mixtes très variés. La présente Note en apporte la démonstration pour trois familles de ces composés.

1. Composés du type $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$. — Cette formule cristallographique a été récemment attribuée par Flahaut et coll. (3), au thioaluminate de cérium. Cette structure hexagonale, du groupe d'espace P 6 3, a été observée pour les composés homologues avec le gallium et nous avons nous-mêmes pu mettre en évidence quatre isotypes nouveaux avec le manganèse et le vanadium.

Le citrate mixte renfermant le métal M et la terre rare Ln, dans le rapport Ln/M = 6/3,33, est préparé par dissolution dans l'ammoniaque, des citrates simples en proportions correspondantes. Le citrate mixte solide, résultant de l'évaporation de cette solution est lentement pyrolysé à l'air jusqu'à l'obtention de l'oxycarbonate qui est alors soumis à la sulfuration (par H_2S pur) à 700°C pendant 4 h. Le tableau I rassemble les résultats cristallographiques obtenus pour les composés de six terres rares avec l'aluminium, le gallium, le manganèse et le vanadium.

On remarquera la faible variation des paramètres a et c lors du passage de l'aluminium au gallium puis au manganèse et au vanadium, malgré la différence des rayons ioniques de ces éléments; tandis que, pour un

TABLEAU I

Paramètres en angströms, des composés $Ln_6M_{3,33}S_{14}$ *avec* M = Al, Ga, Mn, V

M	Ln	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
Al	($a \pm 0,04$) Å	10,17	9,95	9,89	9,80	9,73	9,66
	($c \pm 0,02$) Å	6,08	6,07	6,07	6,06	6,06	6,06
Ga	($a \pm 0,04$) Å	10,16	9,95	9,91	9,79	9,72	9,68
	($c \pm 0,02$) Å	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08
Mn	($a \pm 0,04$) Å	10,24	10,00	9,91	–	–	–
	($c \pm 0,02$) Å	6,05	6,04	6,04	–	–	–
V	($a \pm 0,04$) Å	10,19	–	–	–	–	–
	($c \pm 0,02$) Å	6,02	–	–	–	–	–

même métal, c reste inchangé et a décroît en même temps que le rayon ionique de la terre rare. Il est vraisemblable que ce type cristallographique est très répandu et que le procédé de préparation que nous préconisons peut largement faciliter cette exploration.

2. COMPOSÉS DE FORMULE MLn_2S_4. — Cette structure, qui est celle de la phase γ des sesquisulfures, possède un vaste domaine d'homogénéité s'étendant de la formule Ln_3S_4 où tous les sites métalliques sont occupés, à la formule Ln_2S_3 où il y a des lacunes de métaux. Le réseau des cations ne comporte qu'une seule série de sites banalisés qui peuvent être occupés indifféremment, d'une manière désordonnée, par des éléments lanthanidiques ou des éléments facilement ionisables tels que les alcalino-terreux ou le plomb, pour former le composé MLn_2S_4. Nous avons, par notre procédé, retrouvé nombre de ces composés et obtenu quelques nouveaux termes dont les températures d'obtention et les données cristallographiques sont groupées dans le tableau II.

TABLEAU II

Composés nouveaux MLn_2S_4

Composé	Températures d'obtention (°C)	a (Å)	Composé	Température d'obtention (°C)	a (Å)
Sr Dy_2S_4	800	8,495	Pb Sm_2S_4	720	8,520
Ba Sm_2S_4	800	8,720	Pb Gd_2S_4	720	8,485
Pb Nd_2S_4	700	8,600			

3. SOLUTIONS SOLIDES A BASE D'EUROPIUM (II). — Le monosulfure d'europium (II), de structure cubique type NaCl, est susceptible de former avec différents monosulfures de métaux bivalents des solutions solides de même structure. Nous avons étudié les cas des solutions

TABLEAU III

Paramètres en angströms, des solutions solides cubiques de formule $(M_xEu_{1-x})S$

M x.....	1,0	0,66	0,50	0,33	0,0
Ba.........	6,388	6,242	6,185	6,120	5,970
Sr..........	6,020	6,000	5,990	5,990	5,970
Ca..........	5,690	5,790	5,830	5,870	5,970
Pb.........	5,936	5,950	5,950	5,961	5,970
Cd.........	5,820	5,870	5,905	5,935	5,970

solides obtenues avec les métaux alcalino-terreux, le plomb et le cadmium. La sulfuration, par l'hydrogène sulfuré pur et sec, d'un oxycarbonate mixte issu de la pyrolyse à l'air d'un citrate mixte contenant déjà la stœchiométrie recherchée, conduit dès 600°C, à la solution solide correspondante.

Les paramètres de ces composés sont donnés dans le tableau III en fonction de la composition. Il faut noter que les valeurs concernant les composés des alcalino-terreux sont en bon accord avec celles indiquées par Tien Vo Van et P. Khodadad ([4]), et que les solutions solides à base de plomb et de cadmium n'avaient pas, à notre connaissance, été signalées jusqu'alors.

Ces trois familles de composés illustrent les avantages de notre procédé pour la synthèse de composés mixtes à basse température et pour la détermination des domaines d'homogénéité qui, dans ces conditions, apparaissent notablement élargis, comme le montre la mise en évidence de ces nouveaux composés.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

([1]) G. SALLAVUARD et R. A. PÂRIS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1460.
([2]) G. SALLAVUARD, *Thèse*, Lyon, 1971.
([3]) DANUTA DE SAINT-GINIEZ, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.
([4]) TIEN VO VAN et P. KHODADAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2888.

Chaire de Chimie minérale
de l'Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les trois systèmes :* Th $(MoO_4)_2$-Li_2MoO_4; Th $(MoO_4)_2$-Na_2MoO_4; Th $(MoO_4)_2$-K_2MoO_4. Note (*) de M. **Jean Thoret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X a permis d'établir les trois diagrammes d'équilibre liquide-solide et d'identifier trois phases nouvelles pour le potassium : $K_8Th(MoO_4)_6$, $K_2Th(MoO_4)_3$ et $K_4Th(MoO_4)_4$.

Des composés $Na_4Th(MoO_4)_4$ et $Na_2Th(MoO_4)_3$ de structure du type scheelite ainsi que Li_2MoO_4, n Th $(MoO_4)_2$, cubique, ont été signalés [1].

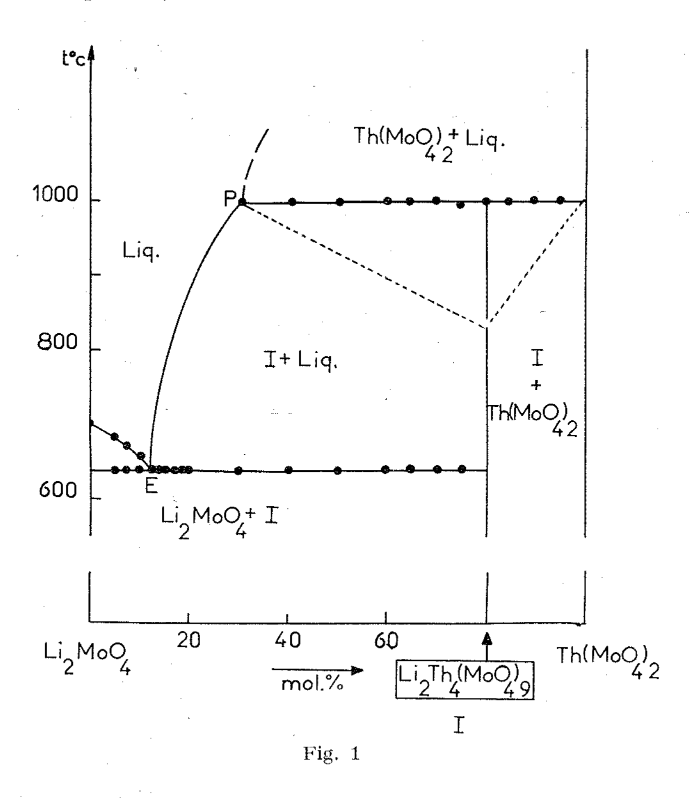


Fig. 1

Le présent travail complète cette étude en établissant les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes cités, étendu au molybdate de potassium.

	Eutectique E	Péritectique P
Température (°C).................	650	1010
Moles Th $(MoO_4)_2$ (%).............	12,5	30

L'analyse thermique différentielle et l'analyse radiocristallographique sont réalisées sur des mélanges préalablement recuits durant 48 h à une température fixée suivant la composition.

Th $(MoO_4)_2$-Li_2MoO_4. — Deux paliers d'invariance correspondant à un eutectique et à un péritectique sont observés (*fig.* 1).

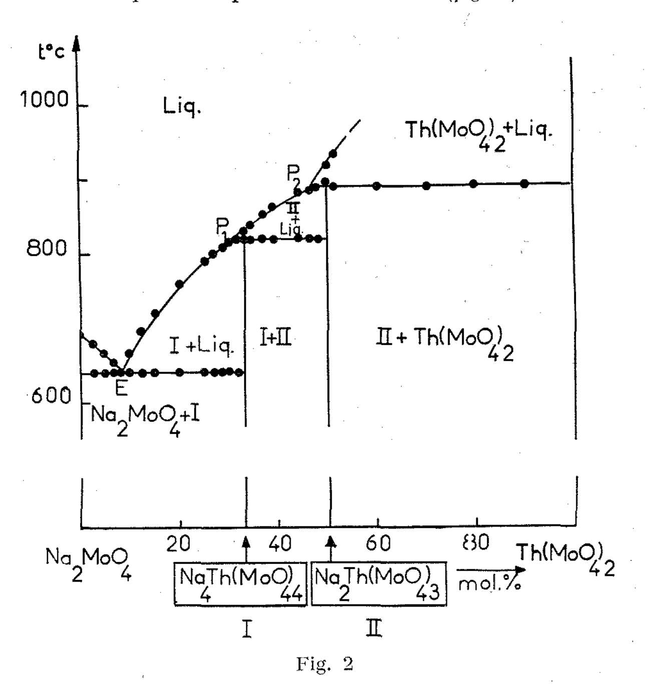


Fig. 2

Un seul composé $Li_2Th_4(MoO_4)_9$ à fusion non congruente (1010°C), est mis en évidence. Il cristallise dans le système cubique centré dont le paramètre de la maille est $a = 14,49$ Å.

Th $(MoO_4)_2$-Na_2MoO_4. — Le diagramme d'équilibre (*fig.* 2) fait apparaître trois paliers d'invariance correspondant à un eutectique et à deux péritectiques.

	Eutectique E	Péritectique P₁	Péritectique P₂
Température (°C)	646	818	888
Moles Th $(MoO_4)_2$ (%)	8	31	46

Deux composés $Na_4Th(MoO_4)_4$ et $Na_2Th(MoO_4)_4$, à fusion non congruente respectivement à 818 et 888°C, sont ainsi mis en évidence. Les deux phases ont une structure du type scheelite. Les paramètres de

TABLEAU

$K_8Th(MoO_4)_6$

d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$
6,99	F	3,49	tf	2,59	f
5,10	f	3,25	TF	2,22	m
4,98	m	3,00	TF	2,18	F
4,68	m	2,93	F	1,94	F
4,60	F	2,76	m	1,83	f
3,67	f	2,71	f	1,78	m

$K_2Th(MoO_4)_3$

d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$
9,83	TF	4,20	f	3,23	TF
8,48	TF	3,93	m	3,03	F
5,14	f	3,88	m	2,86	f
4,93	f	3,55	f	2,83	F
4,32	f	3,31	TF	2,67	F
4,24	f	3,16	f	2,64	f

$K_4Th(MoO_4)_4$

d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$
9,60	m	4,15	f	3,24	F
8,41	F	4,03	m	3,23	F
8,23	f	3,66	F	3,18	TF
6,94	f	3,32	F	3,10	F
5,71	f	3,31	F	3,00	F
4,79	F	3,26	F	2,94	m

la maille sont : $a = 11,39$ Å, $b = 11,94$ Å pour $Na_4Th(MoO_4)_4$ et $a = 5,30$ Å, $b = 11,58$ Å pour $Na_2Th(MoO_4)_3$.

Th $(MoO_4)_2$-K_2MoO_4. — L'étude par réaction dans l'état solide met en évidence trois phases de composition : 4 K_2MoO_4, Th $(MoO_4)_2$; 2 K_2MoO_4, Th $(MoO_4)_2$; K_2MoO_4, Th $(MoO_4)_2$.

	Eutectique E	Péritectique P_1	Péritectique P_2
Température (°C)	704	737	780
Moles Th $(MoO_4)_2$ (%)	30	20	45

Les trois composés sont à fusion non congruente, leurs spectres de diffraction X sont donnés dans le tableau. Ils n'ont pu être indexés par analogie avec ceux des composés correspondant au lithium et au sodium.

L'analyse thermique différentielle n'a pas pu déceler distinctement le composé intermédiaire : les paliers de l'eutexie et de la péritexie étant presque confondus. Le diagramme d'équilibre liquide-solide (*fig.* 3), présente trois invariants : un eutectique et deux péritectiques.

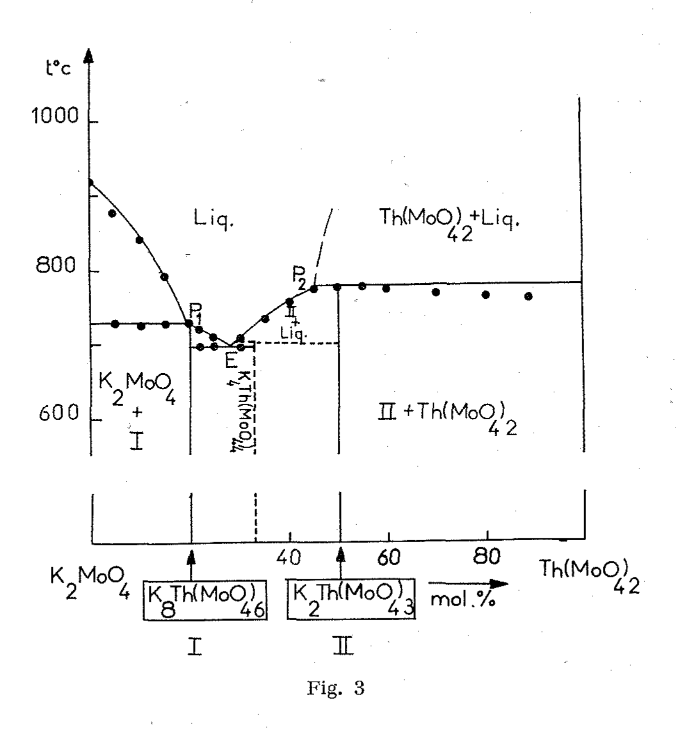


Fig. 3

Par spectrographie infrarouge, il a été possible d'individualiser dans tous les composés le groupement tétraédrique MoO_4, et par magnétochimie qu'ils sont tous diamagnétiques.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(¹) V. K. TRUNOV et N. N. BUSNEV, *Radiokhimija*, 11, n° 2, 1969, p. 245.

E. R. n° 9, C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Na_2O-$NaFeO_2$. *Caractérisation de trois composés ternaires*. Note (*) de MM. **André Tschudy** et **Henri Kessler**, présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage entre 450 et 650°C des mélanges de Na_2O et de Fe_2O_3, dans les rapports Na/Fe = 3, 4,25 et 5, il se forme trois composés brun rose, très hygroscopiques : Na_3FeO_3, $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et Na_5FeO_4 qui sont caractérisés par leurs clichés de diffraction des rayons X.

Dans le cadre de recherches sur les réactions du sodium gazeux avec Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$, il s'est avéré nécessaire de reprendre l'étude du système Na_2O-$NaFeO_2$, pour lequel on signale l'existence de deux composés Na_3FeO_3 et Na_5FeO_4 [(1), (2), (3)].

Le premier aurait été obtenu par Croatto (1) par chauffage entre 300 et 450°C d'un mélange de Na_2O et Fe_2O_3, avec le rapport r = Na/Fe = 3, en présence d'oxygène. D'après cet auteur, qui ne donne pas les clichés de diffraction des rayons X de ses produits, l'oxygène gazeux ne serait fixé que pour $r > 3$.

Falck (2) obtiendrait également Na_3FeO_3 en faisant réagir Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$ avec du peroxyde de sodium en proportions convenables à 600°C sous courant d'azote. Le diffractogramme reproduit dans le Mémoire (2) à faible échelle est difficilement exploitable.

Löw (3) a préparé Na_5FeO_4 en chauffant un mélange en proportions stœchiométriques de $NaFeO_2$ et Na_2O, en ampoules scellées sous légère pression d'azote, entre 300 et 500°C. Le spectre de diffraction de ce composé n'a pas été publié.

Dans nos essais, des quantités pesées de Na_2O et Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$, avec r variant de 1 à 12, sont intimement mélangées et broyées en boîte à gants sous atmosphère d'argon de teneurs en eau et oxygène inférieures à 10 v. p. m. Les mélanges en tube de nickel ou d'or, contenus dans des ampoules en verre scellées sous une pression d'argon de 100 Torr environ, sont chauffés à 450 ou 650°C pendant 18 h.

Les produits obtenus sont frittés et fortement hygroscopiques, ce qui nécessite leur manipulation en atmosphère inerte.

L'analyse du sodium (par spectrophotométrie d'émission) et du fer (par spectrophotométrie d'absorption atomique), sur la solution des solides de réaction dans l'acide chlorhydrique dilué, confirme les rapports r engagés au départ à 1,5 % près.

Les diagrammes de poudre des échantillons en capillaires de Lindemann, scellés sous argon, ne sont pas modifiés lors de chauffages ultérieurs.

Outre Na_2O et $NaFeO_2$, il a été mis en évidence quatre domaines biphasés et trois phases dont : Na_5FeO_4 de couleur brun rose, pâle et Na_3FeO_3, de couleur légèrement plus foncée.

TABLEAU

Radiation cobalt K_α

Na_3FeO_3		$Na_{34}Fe_8O_{29}$		Na_5FeO_4	
$I_{rel.}$	d (Å)	$I_{rel.}$	d (Å)	$I_{rel.}$	d (Å)
tf	8,02	f	8,34	tf	8,34
tf	5,59	f	6,63	mF	6,85
F	5,33	tf	5,79	f	5,53
tf	5,15	mF	5,52	mF	5,15
tf	4,48	tf	5,28	f	4,96
TF	3,97	mF	4,85	f	4,82
f	3,83	m	4,42	TF	4,48
mF	3,67	ttf	4,19	ttf	4,13
ttf	3,41	F	3,88	F	3,90
ttf	3,23	tf	3,75	m	3,62
m	3,08	mF	3,63	m	3,38
m	2,945	ttf	3,49	f	3,27
m	2,856	mf	3,29	f	3,21
f	2,807	f	3,08	f	2,974
mf	2,740	tf	2,925	f	2,837
tf	2,702	f	2,856	f	2,747
mF	2,666	tf	2,800	F	2,672
TF	2,584	mF	2,757	F	2,584
mf	2,484	mF	2,704	m	2,507
F	2,424	mF	2,666	ttf	2,424
f	2,379	mF	2,640	F	2,359
f	2,327	f	2,584	F	2,301
mf	2,279	F	2,515	mf	2,265
ttf	2,216	f	2,424	mf	2,243
m	2,140	f	2,354	m	2,203
mf	2,116	TF	2,289	mf	2,152
f	2,071	F	2,275	f	2,116
f	2,040	F	2,207	f	2,096
mf	2,013	ttf	2,132	f	2,073
F	1,911	f	2,077	mf	2,040
tf	1,883	f	2,047	m	2,010
mf	1,854	f	2,015	F	1,950
mf	1,833	tf	1,948	F	1,912
tf	1,810	f	1,903	mF	1,859
m	1,775	mf	1,859	tf	1,802
tf	1,736	f	1,810	f	1,778
tf	1,702	ttf	1,782	m	1,718
m	1,671	m	1,724	mF	1,699
m	1,651	m	1,711	f	1,667
tf	1,618	f	1,676	m	1,653
m	1,589	mF	1,655	f	1,640
m	1,567	mf	1,614	f	1,609

Pour la troisième phase, il ne nous a pas été possible de constater de différence sensible entre les clichés correspondant à $r = 4,2$ et $4,3$; alors que les compositions avec $r = 4,1$ et $4,4$ indiquent la présence de Na_3FeO_3

et Na_5FeO_4 respectivement. On peut donc envisager la valeur moyenne : 4,25 Na_2O, 1 Fe_2O_3; soit 17 Na_2O, 4 Fe_2O_3 ou $Na_{34}Fe_8O_{29}$.

Le tableau donne le dépouillement des spectres Debye-Scherrer des trois composés.

L'analogie entre les clichés de Na_5FeO_4 et de Na_5AlO_4 ([4]) laisse supposer une isotypie entre ces deux oxydes doubles.

D'autre part, le diagramme de poudre de Na_3FeO_3 étant très différent de celui donné par Falck ([2]), nous avons repris les expériences de cet auteur.

Les mélanges de Na_2O_2 et Fe_2O_3, avec $r = 3{,}05$, chauffés dans des creusets d'alumine frittée, sous oxygène ou en tubes scellés, à 450°C, conduisent à des produits hétérogènes brun noir, non reproductibles. Ceci confirme les résultats de Löw ([3]) et permet de penser que l'oxyde double obtenu par Croatto ([1]) n'était pas pur.

Par contre, en traitant le mélange précédent, sous courant d'argon ou sous vide dynamique, à la même température, on obtient un composé dont le cliché de diffraction des rayons X est identique à celui de Na_3FeO_3 du tableau. Ainsi le diffractogramme publié par Falck ([2]) correspondait vraisemblablement à un produit hydrolysé.

Le composé $Na_{34}Fe_8O_{29}$ a également été obtenu, à côté de fer, par action de la vapeur de sodium sur Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$. Une Note ultérieure précisera ces résultats.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

([1]) U. Croatto, *Riserca Sci.*, 19, 1949, p. 870.
([2]) R. Falck, *Dissertation*, Karlsruhe, Technische Hochschule, 1964.
([3]) H. Löw, *Dissertation*, Karlsruhe, Technische Hochschule, 1962.
([4]) H. Lehmann et H. Hesselbarth, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 315, 1962, p. 14.

Laboratoire
C. M. A.-E. R. A. / C. N. R. S. 117,
École Supérieure de Chimie,
3, *rue A.-Werner,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Analyses thermiques de l'heptoxytrinitrate et du dioxynitrate de plomb hydratés.* Note (*) de M. **Jacques J. P. Martin**, Mme **Claudine Martin-Lefèvre** et Mlle **Élisabeth Husson**, présentée par M. Paul Bastien.

Le mode de déshydratation de 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, $m H_2O$ et de Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO, $n H_2O$ a été étudié par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Les solides formés au cours de la pyrolyse ont été identifiés par leur diagramme de diffraction X selon la méthode de Debye et Scherrer.

Dans une étude récente [1], nous avons indiqué quelles étaient les meilleures conditions de préparation des oxynitrates de plomb avec un bon degré de pureté. Ceci nous conduit à une nouvelle interprétation des phénomènes enregistrés [2] au cours de leurs pyrolyses.

Étude de 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, $m H_2O$.

Préparation. — A la température de 50 ± 1°C, on verse 27 cm^3 de solution de NaOH décarbonatée 1 $mol.l^{-1}$ dans 50 cm^3 de Pb $(NO_3)_2$ 0,4 $mol.l^{-1}$. Le mélange est agité sur agitateur magnétique pendant 10 mn. Le précipité est alors décanté puis lavé 5 ou 6 fois à l'eau distillée à 50°C; il est isolé par centrifugation et séché sur acide sulfurique en dessicateur.

Caractérisation structurale. — Par diffraction des rayons X, le composé présente les raies caractéristiques :

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 7{,}30;\quad 2{,}919;\quad 3{,}211$$

$$\frac{I}{I_0} = 100\,;\quad 98\,;\quad 44$$

Étude de la pyrolyse. — L'enregistrement thermogravimétrique fait apparaître cinq pertes de masse conduisant à la formation des solides (X_1), (X_2), (X_3), (X_4) et PbO :

— entre 150 et 200°C, transformation 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, $m H_2O \rightarrow (X_1)$;

— à 220°C, transformation $(X_1) \rightarrow (X_2)$; le solide (X_2) est obtenu pur vers 300°C;

— entre 320 et 390°C, transformation $(X_2) \rightarrow (X_3)$;

— entre 400 et 495°C, transformation $(X_3) \rightarrow (X_4)$;

— entre 500 et 560°C, transformation $(X_4) \rightarrow$ PbO.

Le diagramme d'analyse thermique différentielle présente quatre pics endothermiques dont les maximums se situent aux températures 182, 245, 502 et 588°C; la transformation $(X_2) \rightarrow (X_3)$ n'a pas été observée.

L'interprétation chiffrée du thermogramme a permis de déterminer le taux d'hydratation du composé initial, soit $m = 5{,}0 \pm 0{,}1$. De même, la

phase (X_3) a été identifiée à 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO anhydre et la phase (X_4) à Pb $(NO_3)_2$, 5 PbO, anhydre.

Le solide (X_3) présente les raies caractéristiques :

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 3{,}123;\quad 2{,}882;\quad 3{,}347;\quad 3{,}163$$
$$\frac{I}{I_0} = 100\ ;\quad 84\ ;\quad 72\ ;\quad 69$$

Les solides (X_1) et (X_2), isolés par trempe à la température ambiante du composé initial chauffé à 200 et à 300°C, sont des intermédiaires de déshydratation du composé initial. En effet, comme le solide (X_3), les solides (X_1) et (X_2), mis en suspension dans l'eau se réhydratent au bout de quelques jours en reformant 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, 5 H_2O. L'étude thermogravimétrique conduit à leur attribuer les formules :

$$3\,\text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 7\,\text{PbO},\ m'\,H_2O,\qquad \text{avec}\quad m' = 1{,}5 \pm 0{,}1$$
$$\text{et}\quad 3\,\text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 7\,\text{PbO},\ m''\,H_2O,\qquad \text{avec}\quad m'' = 0{,}5 \pm 0{,}1$$

Les solides (X_1) et (X_2) ont une structure cristalline voisine. En effet, leurs diagrammes Debye et Scherrer présentent les raies de diffraction principales :

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 3{,}140;\quad 2{,}882;\quad 9{,}30$$
$$\frac{I}{I_0} = 100\ ;\quad 57\ ;\quad 26$$

et seules, deux raies diffèrent :

$$(X_1)\begin{cases} d_{hkl}\,(\text{Å}) = 7{,}43;\quad 3{,}931 \\ \dfrac{I}{I_0} = 21\ ;\quad 19 \end{cases}\qquad (X_2)\begin{cases} d_{hkl}\,(\text{Å}) = 7{,}75;\quad 3{,}798 \\ \dfrac{I}{I_0} = 18\ ;\quad 15 \end{cases}$$

Conclusion. — L'heptoxytrinitrate 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, 5 H_2O se transforme en PbO suivant le schéma :

$$3\,\text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 7\,\text{PbO},\ 5\,H_2O \rightarrow 3\,\text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 7\,\text{PbO},\ 3/2\,H_2O$$
$$\rightarrow 3\,\text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 7\,\text{PbO},\ 1/2\,H_2O \rightarrow 3\,\text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 7\,\text{PbO}$$
$$\rightarrow \text{Pb}\,(NO_3)_2,\ 5\,\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}$$

ÉTUDE DE Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO, n H_2O.

Préparation. — A la température de 3 ± 1°C, on verse 27 cm³ de solution de soude décarbonatée 1 mol.l^{-1} dans 50 cm³ de Pb $(NO_3)_2$ 0,4 mol.l^{-1}. Le mélange est agité sur agitateur magnétique pendant 10 mn. Le précipité est alors décanté puis lavé 5 ou 6 fois à l'eau distillée à 3°C; il est isolé par centrifugation et séché sur acide sulfurique en dessiccateur.

Caractérisation structurale. — Le composé présente les raies caractéristiques :

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 3{,}195;\quad 6{,}77;\quad 4{,}29$$
$$\frac{I}{I_0} = 100\ ;\quad 82\ ;\quad 52$$

Étude de la pyrolyse. — L'enregistrement thermogravimétrique fait apparaître quatre pertes de masse donnant naissance aux solides (Y_1), (Y_2), (Y_3) et PbO :

— à 120°C, transformation Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO, n H_2O → (Y_1);
— entre 140 et 195°C, transformation (Y_1) → (Y_2);
— entre 410 et 500°C, transformation (Y_2) → (Y_3);
— entre 500 et 560°C, transformation (Y_3) → PbO.

Le diagramme d'analyse thermique différentielle confirme les observations faites en thermogravimétrie; il présente quatre pics endothermiques dont les maximums se situent aux températures 105, 177, 519 et 584°C.

La phase solide (Y_1) possède un diagramme Debye et Scherrer qui présente les raies de diffraction caractéristiques d'un mélange de Pb $(NO_3)_2$, PbO, H_2O et de 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, 5 H_2O. En faisant des mélanges en différentes proportions de ces deux composés et en étudiant leurs diagrammes de diffraction aux rayons X, nous avons conclu que le pourcentage en moles dans la phase (Y_1) est de 50 % de monoxynitrate et de 50 % d'heptoxytrinitrate de plomb hydraté.

L'interprétation chiffrée des thermogrammes a permis de déterminer le taux d'hydratation du composé initial, soit $n = 1{,}67 \pm 0{,}05 = 5/3$. Les solides ($Y_2$) et ($Y_3$) ont été respectivement identifiés à Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO anhydre et à Pb $(NO_3)_2$, 5 PbO anhydre.

Le solide (Y_2) présente les raies de diffraction caractéristiques :

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 3{,}118;\quad 2{,}880;\quad 3{,}164;\quad 9{,}26$$

$$\frac{I}{I_0} = 100\;;\quad 80\;;\quad 65\;;\quad 50$$

Conclusion. — Le dioxynitrate Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO, 5/3 H_2O se transforme en PbO suivant le schéma :

Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO, 5/3 H_2O → 1/4 [(Pb $(NO_3)_2$, PbO, H_2O + 3 Pb $(NO_3)_2$, 7 PbO, 5 H_2O)]
→ Pb $(NO_3)_2$, 2 PbO → Pb $(NO_3)_2$, 5 PbO → PbO

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) H. Brusset, J.-J.-P. Martin, C. Martin-Lefèvre, Y. Repelin, E. Husson et B. Despagne, *Can. J. Chem.* (sous presse).
(2) H. Brusset, J.-J.-P. Martin et Ch. Peltier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1127.

Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
Laboratoire de
Recherches de Chimie systématique,
24, *rue Lhomond,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du* [2 H]-*benzo*-[*b*] *thiinno*-[6.5-*d*] *furanne*.

Note (*) de MM. **Louis Perrin** et Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la réaction des acides ω-mercapto alcanoïques avec la [2 H]-benzo-[*b*] furannone-3 et réalisent la première synthèse du [2 H]-benzo-[*b*] thiinno-[6.5-*d*] furanne.

Dans le domaine du benzo-[*b*] furanne, les thiols où le groupement mercapto est fixé sur l'hétérocycle de cette molécule sont à peu près inconnus : seul le benzo-[*b*] furanne-3 thiol [1] a été signalé sommairement, aucune constante physique n'ayant pu en être donnée vu son instabilité. Aussi pour fixer des chaînes 3-thioalcoylées sur l'hétérocycle du benzofuranne nous avons pensé pouvoir généraliser la condensation en milieu acide des [2 H]-benzo-[*b*] furannone-3 avec les acides ω-mercaptoalcanoïques, l'acide benzo-[*b*] furyl-3 thioacétique ayant été obtenu par cette méthode [1]. Cette réaction permet d'accéder en effet aux benzo-[*b*] furanne-3 thioalcoylés.

(I) R = H, (II) R = CH_3

Nous étudions son application aux [2 H]-benzo-[*b*] furannone-3 substituées en toute position, tant par des groupements alcoylés que méthoxylés ou halogénés [2].

Dans la présente Note nous décrivons les résultats de la condensation de la [2 H]-benzo-[*b*] furannone-3 [3] (I) et de son dérivé méthylé en -2 (II) [4] avec les acides thioglycolique, thiolactique et thiol-3 propionique. Nous avons obtenu ainsi respectivement les acides (benzo-[*b*] furyl-3 thio) acétique (III) et son dérivé méthylé en -2 (VI), (benzo-[*b*] furyl-3 thio)-2 propionique (IV) et son dérivé méthylé en -2 (VII) et benzo-[*b*] furyl-3 thio)-3 propionique (V) et son dérivé méthylé en -2 (VIII).

L'acide (III) se réduit facilement au moyen de $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre pour donner l'alcool (IX) (benzo-[*b*] furyl-3 thio)-éthylique (IX).

Les premiers essais de cyclisation intramoléculaire effectués à partir des acides (V), (VI), (VII) au moyen de l'acide polyphosphorique (APP), ou à partir de leurs chlorures respectifs ($SnCl_4$-CS_2), n'ont été couronnés de succès que dans le cas de l'acide (V) : le dihydro-3.4 oxo-4 [2 H]-benzo-[*b*] thiinno-[6.5-*d*] furanne (X) est en effet obtenu avec 80 % de rendement alors que la cyclisation des acides (VI) et (VII) ne conduit qu'à des résines.

La cétone (X) se réduit bien, soit par la technique de Minlon en dihydro-3.4 [2 H]-benzo-[*b*] thiinno-[6.5-*d*] furanne (XI), soit au moyen

de $NaBH_4$ en le composé hydroxylé (XII). La déshydratation de ce dernier au moyen d'une trace d'acide *p*-toluène sulfonique ([5]), donne le [2 H]-benzo-[*b*] thiinno-[6.5-*d*] furanne (XII) instable.

Cette étude est actuellement poursuivie dans le domaine des oxo-3 dihydro-2.3 benzo-[*b*] thiophène et benzo-[*b*] sélénophène où des résultats comparables sont obtenus.

Descriptions des composés obtenus. — Les cétones (I) et (II) ont été préparées selon les méthodes classiques [([3]), ([4])] (II) d_4^{20} 1,160, n_D^{20} 1,5617.

(III) R = H $R_1 = CH_2—COOH$
(IV) R = H $R_1 = CH(CH_3)—COOH$
(V) R = H $R_1 = (CH_2)_2COOH$
(VI) R = CH_3 $R_1 = CH_2—COOH$
(VII) R = CH_3 $R_1 = CH(CH_3)—COOH$
(VIII) R = CH_3 $R_1 = (CH_2)_2COOH$
(IX) R = H $R_1 = (CH_2)_2—OH$

(III) $C_{10}H_8O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 84,5-85° [F 84-86° selon ([1])], obtenu avec un rendement de 70 %; amide de cet acide $C_{10}H_9O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 120°.

(IV) $C_{11}H_{10}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 93°; amide de cet acide $C_{11}H_{11}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 157°.

(V) $C_{11}H_{10}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 81°; amide correspondant $C_{11}H_{11}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 121°.

(VI) $C_{11}H_{10}O_3S$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 77°; amide correspondant $C_{11}H_{11}O_2SN$, aiguilles incolores en touffes (benzène-éther de pétrole), F 133°.

(VII) $C_{12}H_{12}O_3S$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 77°,5; amide de cet acide $C_{12}H_{13}O_2SN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 170°.

(VIII) $C_{12}H_{12}O_3S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 120°; amide de cet acide $C_{12}H_{12}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 100°.

(IX) $C_{10}H_{10}O_2S$, É$_1$ 148-149°, n_D^{20} 1,6019, huile incolore; phényluréthanne de cet alcool $C_{17}H_{15}O_3SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 83°; α-naphtyluréthanne correspondant $C_{21}H_{17}O_3SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 109°.

(X) $C_{11}H_8O_2S$, É$_1$ 180° aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 153°, oxime de cette cétone $C_{11}H_9O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 204°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{17}H_{12}O_5SN_4$, cristaux rouge sang (benzène-alcool), F 296°.

(XI) $C_{11}H_{10}OS$, É$_{1,1}$ 138°, cristaux incolores (alcool-eau), F 44°,5, n_D^{20} 1,6261 en surfusion, picrate de ce composé $C_{17}H_{13}O_8SN_3$, aiguilles rouge sang (alcool absolu), F 100°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{15}SN_3$, aiguilles brun violacé, peu stables (alcool absolu), F 126°; styphnate $C_{17}H_{13}O_9SN_3$, paillettes rouges (alcool absolu), F 123°.

(X) (XI)

(XII) (XIII)

(XII) $C_{11}H_{10}O_2S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 99°, phényluréthanne de cet alcool $C_{18}H_{15}O_3SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 156°; α-naphtyluréthanne correspondant $C_{22}H_{17}O_3SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 175°.

(XIII) $C_{11}H_8OS$, É$_{1,6}$ 145°, huile jaune réfringente très instable résinifiée très rapidement; picrate $C_{17}H_{11}O_8SN_3$, aiguilles rouge grenat (alcool absolu), F 90°.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) B. Holmberg, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 278.

(2) L. Perrin, *Thèse* 3e *cycle* (en préparation).

(3) K. Fries et W. Pfaffendorf, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 43, 1910, p. 214-215.

(4) K. v. Auwers, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 51, 1918, p. 121-122.

(5) L'utilisation de l'APP conduit dans cette série principalement à une résinification.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Metz,
Ile du Saulcy, 57-*Metz,*
Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de sulfuryle sur quelques phénols et alcools. Chlorosulfates de phénols alkylés et arylés.* Note (*)

de MM. **Mir Hedayatullah, Jean-Claude Lévêque** et **Léon Denivelle**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure de sulfuryle sur le *p*-crésol, le diméthyl-2.6 phénol et le triméthyl-2.4.6 phénol, à — 60° dans l'éther anhydre, en présence de pyridine, conduit à la formation des chlorosulfates correspondants avec de bons rendements.

Dans le cas du tertiobutyl-2 méthyl-6 phénol, à côté des produits principaux de chloruration et d'oxydation, on détecte la formation d'une petite quantité de chlorosulfate.

Le ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol et le tritertiobutyl-2.4.6 phénol traités dans les mêmes conditions, aboutissent à la formation exclusive de chlorocyclohexadiénones sans qu'on puisse déceler aucune trace de chlorosulfates.

Les quatre phénols phénylés **7**, **8**, **9** et **10** donnent naissance normalement aux chlorosulfates attendus.

Les premiers chlorosulfates d'aryle, $Ar—O—SO_2Cl$, ont été préparés par l'un de nous par action du chlorure de sulfuryle sur les suspensions dans le benzène ou le toluène de dérivés sodés anhydres de phénols ou sur les solutions pyridiniques de ces phénols [1].

Par la suite, Mme G. Doucet-Baudry a synthétisé par la première méthode les chlorosulfates de phénols polyhalogénés dont elle a fait, entre autres, l'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet [2].

Dans le cadre d'une étude générale sur la synthèse et la réactivité des esters aromatiques et aliphatiques de la chlorhydrine sulfurique et de l'acide sulfurique, nous décrivons dans le travail, la première partie de nos recherches concernant l'action du chlorure de sulfuryle sur les phénols alkylés et arylés, en milieu d'éther anhydre à — 60° et en présence d'une base tertiaire, en l'occurrence la pyridine.

Les phénols dont nous avons examiné la réactivité sont le *p*-crésol **1**, le diméthyl-2.6 phénol **2**, le triméthyl-2.4.6 phénol **3**, le tertiobutyl-2 méthyl-6 phénol **4**, le ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol **5**, le tritertiobutyl-2.4.6 phénol **9**, le phényl-2 phénol **7**, le phényl-4 phénol **8**, le diphényl-2.6 phénol **9** et le triphényl-2.4.6 phénol **10**.

Il nous est apparu tout d'abord que l'addition progressive d'un léger excès de chlorure de sulfuryle dans des mélanges équimoléculaires des phénols **1**, **2** et **3** et de pyridine, à — 60°, en milieu d'éther anhydre, conduit à la formation des chlorosulfates correspondants avec de bons rendements. Après un temps de contact d'environ 2 à 3 h à — 60°, on laisse la masse réactionnelle revenir à la température ambiante, puis on élimine l'excès du chlorure de sulfuryle par lavage à l'eau. On sèche la

couche éthérée sur sulfate de sodium anhydre, évacue le solvant sous vide et purifie le chlorosulfate par distillation ou par recristallisation dans un solvant approprié.

$CH_3-C_6H_4-O-SO_2Cl$ **11**

$(CH_3)_2C_6H_3-O-SO_2Cl$ (méthyles en 2,6) **12**

$(CH_3)_3C_6H_2-O-SO_2Cl$ (méthyles en 2,4,6) **13**

Le tertiobutyl-2 méthyl-6 phénol **4**, traité dans les mêmes conditions donne naissance aussi au chlorosulfate correspondant mais avec un faible rendement (13 %) à côté de produits d'oxydation chlorurante :

$C(CH_3)_3$, $O-SO_2Cl$, CH_3

14

ce composé a été détecté par spectroscopie infrarouge, ultraviolette et par chromatographie en phase gazeuse.

Quant au ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol et au tritertiobutyl-2.4.6 phénol, fortement encombrés, ils donnent des mélanges de monochlorocyclohexadiénones, respectivement **15** et **16** et de dichlorocyclohexadiénones, sans qu'on puisse détecter aucune trace de chlorosulfates

R, Cl, $C(CH_3)_3$, =O, $C(CH_3)_3$ + dichlorocyclohexadiênones

R = CH_3 (**15**) R = $C(CH_3)_3$ (**16**)

Les deux cyclohexadiénones monochlorées ont été identifiées avec des échantillons authentiques de ces composés obtenus selon E. Müller ([3]) par action du chlore moléculaire sur les phénols correspondants.

Dans cette réaction, la formation de produits d'oxydation des phénols, s'explique par le fait que le chlorure de sulfuryle peut se comporter non seulement comme chlorure d'acide mais aussi comme produit d'association d'anhydride sulfureux et chlore, qu'il libère facilement en présence de catalyseur.

Nous avons ensuite noté que les phénols arylés **7**, **8**, **9** et **10** traités dans les mêmes conditions opératoires, conduisent normalement à la

TABLEAU

Composés	É (°C/mm Hg) ou F (°C)	Rdt %	Spectre infrarouge	Spectre ultraviolet λ_{max} (nm)	ε_{max}		Analyse % C	H	Cl
11	$72/_{0,05}$	84	ν_{SO_2} = 1410 et 1200 cm^{-1} ν_{OSO_2Cl} = 1130 cm^{-1}	232	3 540	Calc. Tr.	40,68 40,04	3,42 3,70	17,16 17,8
12	$74/_{0,05}$	75	ν_{SO_2} = 1410 et 1185 cm^{-1} ν_{OS_2OCl} = 1120 cm^{-1}	233	2 600	Calc. Tr.	43,54 43,19	4,11 3,88	16,09 16,24
13	$97/_{0,1}$	66	ν_{SO_2} = 1410 et 1170 cm^{-1} ν_{OSO_2Cl} = 1085 cm^{-1}	233	3 100	Calc. Tr.	46,06 46,27	4,73 4,55	15,11 14,85
17	$125/_{0,05}$	88	ν_{SO_2} = 1410 et 1190 cm^{-1} ν_{OSO_2Cl} = 1140 cm^{-1}	239	12 900	Calc. Tr.	53,64 53,95	3,38 3,10	13,19 13,78
18	F 101 (hexane)	83	ν_{SO_2} = 1410 et 1175 cm^{-1} ν_{OSO_2Cl} = 1140 cm^{-1}	249	12 200	Calc. Tr.	53,64 53,46	3,38 3,69	13,19 13,43
19	F 127 (hexane)	55	ν_{SO} = 1410 et 1190 cm^{-1} ν_{OSO_2Cl} = 1130 cm^{-1}	240	28 100	Calc. Tr.	62,70 62,33	3,80 3,48	10,29 10,48
20	F 137 (heptane)	60	ν_{SO_2} = 1400 et 1185 cm^{-1} ν_{OSO_2Cl} = 1135 cm^{-1}	247	33 700	Calc. Tr.	68,49 68,34	4,07 4,20	8,42 8,49

formation des chlorosulfates attendus avec des rendements allant de 88 % pour le phényl-2 phénol, à 55 % pour le diphényl-2.6 phénol.

17 18 19 20

L'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge de ces chlorosulfates d'aryle révèle les vibrations caractéristiques du groupe $-SO_2-$ dans la région de 1410 et 1190 cm^{-1} et celle du groupement $O-SO_2Cl$ dans la région de 1085-1140 cm^{-1}.

Ces données spectrales sont en accord avec les résultats de Mme Doucet-Baudry (²) relatifs aux chlorosulfates de phénols halogénés.

Pour les spectres ultraviolets, examinés en solution dans l'heptane, nous donnons les valeurs des λ_{max} et ε_{max}.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(¹) L. Denivelle, *Thèse*, Paris, 1937.
(²) G. Doucet-Baudry, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1057.
(³) E. Müller, K. Ley et W. Kiedaisch, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1615.

Laboratoire de Chimie tinctoriale,
Conservatoire National
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris,* 3e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'inotodiol*. Note (*) de MM. **François de Reinach-Hirtzbach** et **Guy Ourisson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'inotodiol (obliquol), triterpène isolé du champignon *Inonotus obliquus* (drogue russe supposée anticancéreuse) est l'hydroxy-22 ξ lanostérol.

Soljenitsine décrit, dans *Le Pavillon des Cancéreux*, les cures efficaces du cancer attribuées à un polypore du bouleau. le « tchaga » ([1]). Il s'agit d'*Inonotus obliquus* (Per.) Pil. (syn. *Poria obliqua* Bres.), dont a été isolé, outre le lanostérol **1**, un hydroxy lanostérol baptisé inotodiol ([2]) ou obliquol ([3]).

Ce produit a été décrit comme étant actif dans l'un des tests *in vitro* d'activité anticancéreuse ([4]).

HO 3 7 8 9 11 12 22

1

On lui a attribué la structure de l'hydroxy-12 β lanostérol **2** ([5]), mais cette structure n'est pas en accord avec les renseignements déjà publiés sur la chimie de cette substance. Une analyse critique des données nous a conduits à postuler pour l'inotodiol la structure d'un hydroxy-22 ξ lanostérol **3**, que nous avons démontrée.

OH HO

2

OH HO

3

Le lanostérol a été transformé, par des variantes des méthodes de Briggs ([5]) et de Habermehl ([7]), en aldéhyde pentanor **4** [([6]), ([7])].

Ce dernier, traité par le bromure d'isoamyle-magnésium, donne un mélange d'alcools épimères en C-22 **5**, que nous n'avons su séparer ni en

tant qu'alcool, ni comme acétate, ni comme éther triméthylsilylique. Nous avons donc transformé ce mélange en un produit unique, la dicétone diénique **8**, par l'intermédiaire de l'époxyde **6**, qu'une simple solubilisation dans le chloroforme acide transforme en diène **7**, oxydé ensuite en dicétone **8**.

4 **5**

Cette dicétone est identique (F, $[\alpha]_D$, infrarouge, SM, RMN) à l'*isoinotodione* [8], obtenue à partir de l'inotodiol sans déplacement possible des fonctions oxygénées.

6 **7**

L'inotodiol est donc l'hydroxy-22 ξ lanostérol **3**. C'est l'homologue supérieur (diméthylé en 4) du senexonol également isolé à partir d'un Polypore, *Fomes senex* Nees et Mont [9].

8

La présence de dérivés oxydés du lanostérol semble générale chez les Polyporacées [[10] à [13]].

Ce travail a bénéficié d'une aide de la Ligue Nationale Française contre le Cancer. Le Docteur Hewett (Organon, Newhouse) nous a aidés par un

envoi généreux de lanostérol ainsi que M[lles] R. S. Ludwiczak et U. Wrzeciono (Poznan, Pologne) par l'envoi d'un échantillon authentique d'isoinotodione.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) A. Soljenitsine, *Le Pavillon des Cancéreux*, Traduction française, Julliard, Paris, 1968, chap. XI : *Le Cancer du bouleau.*

(2) R. S. Ludwiczak et U. Wrzeciono, *Rocz. Chem.*, 32, 1958, p. 39.

(3) L. B. Kier, *J. Pharm. Sc.*, 50, 1961, p. 471.

(4) A. N. Shivrina, *Prod. Biosin. Vyssh. Gribor Ikh. Ispol'z*, 1966, p. 49.

(5) L. B. Kier et W. S. Brey, *J. Pharm. Sc.*, 52, 1963, p. 465.

(6) L. H. Briggs, J. P. Bartley et P. S. Rutledge, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1237.

(7) G. Habermehl et G. Volkwein, *Ann. Chem.*, 742, 1970, p. 145.

(8) R. S. Ludwiczak et U. Wrzeciono, *Rocz. Chem.*, 36, 1962, p. 497.

(9) A. K. Batta et S. Rangaswami, *Curr. Sci. India*, 39, 1970, p. 416.

(10) G. Ourisson, P. Crabbe et O. Rodig, *Les Triterpènes tétracycliques*, Hermann, Paris, 1964, p. 140.

(11) Y. Fried, P. Gabrowick, E. F. Sabo et I. A. Cohen, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2297.

(12) A. Gaudemer, J. Polonsky, R. Gmelin, H. K. Adam et N. J. Mc Corkindale, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1844.

(13) H. K. Adam, T. A. Bryce, A. Gaudemer, R. Gmelin et J. Polonsky, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1461.

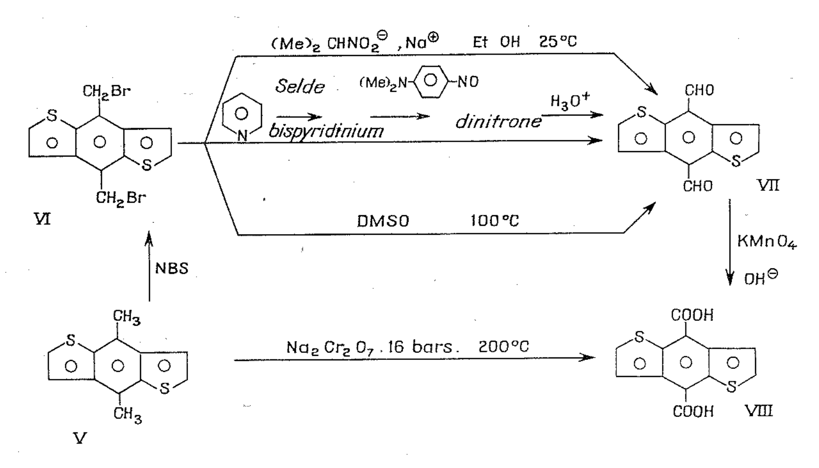
Laboratoire de Chimie organique
des Substances naturelles,
associé au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
Université Louis Pasteur,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et réactivité du diformyl-4,8 benzo-(-1.2-b; 4.5-b') dithiophène.* Note (*) de MM. **Michel Hébert** et **Claude Caullet**, présentée par M. Henri Normant.

Le diméthyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*); 4.5-*b'*) dithiophène obtenu à partir de l'acétyl-2 thiophène, est transformé en dérivé bis (bromométhylé) par le N-bromosuccinimide. Le dérivé halogéné est oxydé par différentes méthodes en diformyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène. Les méthodes de Sommelet ou de Lanth sont inapplicables. Quelques condensations avec des composés à méthylène actif sont décrites.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la préparation du diméthyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène (V) à partir de l'acétyl-2 thiophène. Ce composé cyclisé présente des analogies avec le diméthyl-9,10 anthracène, dont le pouvoir cancérogène a déjà été signalé ([2]).

1. Synthèses du diformyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène. — Nous avons transformé (V) en bis (bromométhyl)-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène (VI) par le N-bromosuccinimide (NBS) en présence de



peroxyde de benzoyle comme amorceur radicalaire. L'action de l'hexaméthylènetétramine (HMT) sur (VI) conduit au sel de bis-hexaminium dont les hydrolyses à différents pH (1; 3; 10) selon la méthode de M. Sommelet ([3]) n'ont pas abouti. Par ailleurs, la méthode de Lanth et Grimaux ([4]) qui consiste à oxyder les dérivés halogénométhylés par les nitrates de cuivre ou de plomb, dans l'acide acétique, ne donne pas le composé diformylé attendu.

Cependant, en appliquant la méthode de F. Krohnke ([5]) [sel de bis-pyridinium, dinitrone, dialdéhyde] nous avons synthétisé le diformyl-4,8 benzo-

(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène (VII) avec un rendement de 35 %. Ce même composé (VII) s'obtient avec un meilleur rendement (80 %) en oxydant (VI) par le nitro-2 propane-sodium selon le procédé de H. Hass et M. Bender [6].

Dans cette réaction, l'acétoxime formée a été mise en évidence par chromatographie en phase gazeuse (« Carbowax » 20 M, « Chromosorb » W, 140°C) et les ions bromures par la méthode classique au nitrate d'argent.

L'oxydation de (VI) a pu être réalisée directement par le diméthylsulfoxyde (DMSO) à 100°C avec un rendement de 65 %.

L'oxydation de (V) par le bichromate de sodium sous 16 bars à 200°C selon la méthode de M. Newman [7] conduit au diacide (VIII). Ce même acide est obtenu à partir du dialdéhyde (VII) par oxydation permanganique en milieu alcalin.

2. Réactivité du diformyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène. — Le dialdéhyde (VII) réagit facilement sur l'hydroxylamine et les phénylhydrazines.

Les condensations de (VII) avec des composés à méthylène actif sont réalisées, soit en milieu basique (solution saturée de K_2CO_3), soit en présence de pipéridine. L'action du malonate d'éthyle et de l'acétylacétone sera décrite ultérieurement.

Des « chalcones » colorées sont obtenues par action des cétones aromatiques méthylées : $CH_3-CO-Ar$ avec Ar : phényle, α-thiényle, α-furyle, etc.

L'action des amines aromatiques primaires conduit aux bases de Schiff correspondantes. Avec la N, N-diméthylaniline dans le DMSO, on obtient un colorant bleu céleste, très intense (λ = 645 nm).

Identification des produits. — Les points de fusion sont déterminés au bloc Maquenne.

Bis (bromométhyle) VI : aiguilles incolores (dioxanne), F 280°C.

Analyse : $C_{12}H_8Br_2S_2$, calculé %, C 38,29; H 2,13; Br 42,54; S 17,02; trouvé %, C 38,0; H 2,5; Br 38; S 16,1.

Infrarouge : ν (C—Br) : 498 et 536 cm^{-1}; ω (CH_2) : 1208 cm^{-1}.

Dialdéhyde VII : aiguilles oranges (pyridine), F 290°C.

Analyse : $C_{12}H_6O_2S_2$, calculé %, C 58,54; H 2,44; O 13,00; S 26,00; trouvé %, C 58,5; H 2,4; O 12,8; S 25,8.

Infrarouge : ν (C=O) : 1662 cm^{-1}; ν (CH) ald. : 2 747 et 2 874 cm^{-1}; γ (CH) ald. : 987 cm^{-1}.

Ultraviolet : λ_{nm} : 433; 390; 285; 274; 244; $\log_{10} \varepsilon$: 4,2; 4,3; 4,4; 4,3; 4,1 (solution éthanolique saturée à 20°C).

a. Dioxime : lamelles jaunes (EtOH), F 315°C.

Analyse : $C_{12}H_8N_2O_2S_2$, calculé %, C 52,17; H 2,90; N 10,14; trouvé %, C 52,2; H 3,0; N 10,0.

Infrarouge : ν (OH) : 3 333 cm^{-1}; δ (OH) : 1105 cm^{-1}; γ (OH) : 959 cm^{-1}.

b. bis (dinitro-2,4 phénylhydrazone) : cristaux grenats, F > 365°C.

Analyse : $C_{24}H_{14}N_8O_8S_2$, calculé %, C 47,52; H 2,31; N 18,48; trouvé %, C 47,3; H 2,5; N 18,2.

Diacide VIII : poudre ocre (anhydride acétique), F > 365°C.

Analyse : $C_{12}H_6O_4S_2$, calculé %, C 51,79; H 2,16; O 23,03; S 23,03; trouvé %, C 51,7; H 2,3; O 23,8; S 20,8.

Infrarouge : ν (C=O) : 1661 et 1675 cm^{-1}; ν (COOH) : 1250 et 1433 cm^{-1}; ν (OH libre et associé) : de 2 500 à 3 500 cm^{-1}; γ (OH) : 922 cm^{-1}.

Ultraviolet : Forme acide, $\lambda_{max} = 277$ nm; forme basique, $\lambda_{max} = 272$ nm; $pK_{moyen} = 3,6 \pm 0,1$ (eau à 20°C).

Condensations : a. Avec l'acétophénone : cristaux orange vif (dioxanne), F 270°C.

Analyse : $C_{28}H_{18}O_2S_2$, calculé %, C 74,61; H 4,03; trouvé %, C 74,3; H 4,3.

Infrarouge : ν (C=O) : 1664 cm^{-1}; ν (C=C) : 1592 cm^{-1}.

b. Avec l'acétyl-2 thiophène : cristaux vermillon (dioxanne), F 317°C.

Analyse : $C_{24}H_{14}O_2S_4$, calculé %, C 62,33; H 3,03; trouvé %, C 62,1; H 3,2.

Infrarouge : ν (C=O) : 1647 cm^{-1}; ν (C=C) : 1592 cm^{-1}.

Les solutions dans le dioxanne sont fluorescentes (vert intense) à la lumière ultraviolette.

Le comportement chimique du diméthyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène est analogue à celui du diméthyl-9,10 anthracène.

La présence des fonctions formyle sur les positions γ de ce benzodithiophène permettra vraisemblablement l'introduction de fonctions très réactives.

Enfin, des études biochimiques sont en cours pour évaluer l'activité cancérogène du diméthyl-4,8 benzo-(-1.2-*b*; 4.5-*b'*) dithiophène.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) M. Hébert et C. Caullet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 825.

(2) E. K. Kennaway, N. M. Kennaway et F. L. Warren, *Cancer Research*, 2, 1942, p. 157.

(3) M. Sommelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 23, 1918, p. 95.

(4) Lanth et Grimaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1867, p. 106.

(5) F. Krohnke, *Chem. Ber.*, 71, 1938, p. 2583.

(6) H. B. Hass et M. L. Bender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1767.

(7) M. S. Newman et H. Boden, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1759.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'Institut National Supérieur de
Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Compétition entre la formation des sels de pyrylium par action du perchlorate de triphénylméthyle sur le mélange de benzalacétophénone et d'acétophénone et la tritylation de l'acétophénone dans l'acétonitrile.* Note (*) de M. **Sié Sib**, Mlle **Josette Carretto** et M. **Michel Simalty**, présentée par M. Henri Normant.

Dans la synthèse des sels de pyrylium par action du perchlorate de trityle, l'addition de l'acétophénone sur la benzalacétophénone est concurrencée dans l'acétonitrile par une tritylation de l'acétophénone. Cette tritylation apparaît comme un équilibre.

L'action du perchlorate de trityle **1** sur le mélange d'acétophénone **2** et de benzalacétophénone **3** dans l'acide acétique conduit au perchlorate de triphényl-2.4.6 pyrylium **4** avec un rendement de l'ordre de 60 % [1]. Dans l'acétonitrile, outre le sel **4**, on isole l'α-tritylacétophénone **5** [2a,b] (F 170°C, RMN $CDCl_3$ δ_{CH_2} : $4{,}4.10^{-6}$).

$$\Phi_3\overset{\oplus}{C}ClO_4^{\ominus} + \Phi-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + \Phi-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-C_6H_4pR \xrightarrow{CH_3CN}$$

1 **2** **3**

→ (pyrylium 2,6-Φ, 4-RpH_4C_6) $ClO_4^{\ominus} + \Phi_3CH + H_2O$ (**4**)

→ $\Phi_3C-CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\Phi + HClO_4$ (**5**)

Nous donnons (tableau) le rendement en sel **4** et en α-tritylacétophénone **5** au bout de 1 h de réaction au reflux du solvant, suivant la nature du substituant R.

Tableau

R	Rdt (%) en sel **4**	Rdt (%) en **5**
a. —NO_2	35	17
b. —H	32	31
c. —OCH_3	30	45

La prolongation du temps de chauffage ne modifie pas sensiblement ces rendements. Le complément à 100 % est constitué par la matière première (chalcone) n'ayant pas réagi ou des résines provenant de cette matière première.

Le produit **5** est également obtenu par action directe du perchlorate de trityle **1** sur l'acétophénone **2** (Rdt 55 %).

$$\mathbf{1} + \mathbf{2} \underset{}{\overset{CH_3CN}{\rightleftharpoons}} \mathbf{5} + HClO_4$$

L'α-tritylacétophénone **5** n'a pas été isolée au cours des réactions dans l'acide acétique; deux possibilités existent : *a*. **5** ne se forme pas dans ce solvant; *b*. **5** est un intermédiaire réactionnel. Pour choisir entre ces deux hypothèses nous avons fait réagir, dans l'acide acétique, **5** sur la chalcone **3** *b* en présence de perchlorate de trityle **1**. Nous avons obtenu le perchlorate de triphényl-2.4.6 pyrylium **4** *b* avec un rendement de l'ordre de 5 %, récupérant les matières premières inaltérées (en particulier **5**). Or, si l'α-tritylacétophénone était un intermédiaire réactionnel, cette réaction devrait produire davantage de sel **4** *b*. Le composé **5** semble donc ne pas se former dans l'acide acétique. Cependant, en remplaçant dans la réaction **1** par l'acide perchlorique à 70 %, le rendement en **4** *b* atteint 50 %. On observe donc une détritylation de **5** en milieu fortement acide. Dans ce cas, on se retrouve dans les conditions de formation des sels de pyrylium par action de l'acide perchlorique sur le mélange de **2** et **3** ([3]).

Cette détritylation peut être mise en évidence par étude ultravioletvisible. En effet, l'α-tritylacétophénone **5** présente, dans le chloroforme, un maximum d'absorption à 250 nm. L'addition d'acide sulfurique concentré fait apparaître deux bandes à 297 et 410-430 nm.

La première à 297 nm correspond à l'acétophénone protonée ([4]), tandis que la seconde est due au carbocation trityle ([5]) :

$$\Phi_3CCH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\Phi + 2\,H^{\oplus} \rightleftharpoons \Phi_3C^{\oplus} + CH_3{-}\underset{\underset{^{\oplus}O-H}{\|}}{C}{-}\Phi$$

$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 250 nm — 410-430 nm — 297 nm

Comme nous venons de le montrer, la tritylation de l'acétophénone **2** est une réaction concurrente de l'addition sur **3** lors de la synthèse des sels de pyrylium **4** dans l'acétonitrile. Elle serait réversible, la position de l'équilibre dépendant de la concentration en acide dans le milieu réactionnel. D'autres auteurs ([6]) ont observé un phénomène semblable lors de la tritylation de composés à méthyle ou méthylène actif.

On peut augmenter le rendement de la tritylation par déplacement de l'équilibre en effectuant la réaction en présence d'un accepteur de proton tel que la dicétone éthylénique **7** « pseudo-base » du cation **4** *b* ([7]).

$$\Phi{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\overset{\overset{\Phi}{|}}{C}{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\Phi \xrightarrow{H^{\oplus}} \mathbf{4}\,b + H_2O$$

7

L'adjonction de **7** nous a permis d'obtenir 70 % d'α-tritylacétophénone **5** ; mais l'eau provenant de la déshydratation de **7** empêche la réaction de tritylation de devenir quantitative. En effet, la présence d'eau dans le milieu réactionnel provoque l'hydrolyse du perchlorate de trityle **1** en triphénylméthanol (Rdt 10 %). Notons aussi la présence de triphénylméthane (19 %) provenant probablement de réactions d'oxydo-réduction dans le milieu.

De ce travail, il ressort que l'addition de l'acétophénone sur la benzalacétophénone dans la synthèse des sels de pyrylium par action du perchlorate de trityle dépend du solvant. Favorisée dans l'acide acétique, elle est concurrencée dans l'acétonitrile par une tritylation de l'acétophénone. Cette tritylation apparaît comme un équilibre.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) M. Simalty-Siemiatycki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1944.

(2) *a.* A. G. Brook et J. B. Pierce, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 298; *b.* S. Sib, J. Carretto et M. Simalty, Communication n° 9, Journées de Printemps de la Société chimique de France, Paris, le 12 mars 1971.

(3) A. T. Balaban, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4239.

(4) M. F. Hawthorne et W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6398.

(5) W. Arthur, A. Evans et E. Whittle, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1940.

(6) S. Patai et S. Dayagi, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 727.

(7) C. Georgoulis, J. Landais, C. Prévost et M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3168.

Groupe de Recherches n° 12
du C. N. R. S.,
2 à 8, rue Henri-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne
et
E. N. S.,
5, rue Boucicaut, 92-Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aryl*-1 *arylamino*-5 *pentadiène*-1.4 *thiones*-3. Note (*) de Mlle **Claire Métayer** et M. **Guy Duguay**, présentée par M. Henri Normant.

Les arylamines réagissant sur les perchlorates d'(aryl-2′ vinyl)-3 dithiole-1.2 ylium conduisent aux aryl-1 arylamino-5 pentadiène-1.4 thiones-3. La structure attribuée à ces composés résulte de la conversion de l'un d'entre eux en son correspondant carbonylé par l'intermédiaire de l'oxyde de benzonitrile.

Jusqu'à présent, les essais de synthèse des vinylogues de thioamides (I) [1] n'ont abouti que lorsque le thiocarbonyle est relié directement à un substituant arylé.

Ar—CS—CH=CH—N< (I)   Ar—CH=CH—CS—CH=CH—N< (II)

Les réactions décrites ci-après montrent que la stabilité demeure pour les vinylogues (II) comportant un pont éthylénique supplémentaire entre le substituant arylé et le groupement thiocarbonyle.

a. (Aryl-2′ vinyl)-5 dithiole-1.2 thiones-3 (III). — La styryl-5 dithiole-1.2 thione-3 et la *p*-méthoxystyryl-5 dithiole-1.2 thione-3 étaient décrites. La *p*-chlorostyryl-5 dithiole-1.2 thione-3 et la *p*-méthylstyryl-5 dithiole-1.2 thione-3 ont été obtenues selon le même mode opératoire [2].

p-chlorostyryl-5 *dithiole*-1.2 *thione*-3 : Cristaux terre de Sienne, F 152-155°; Rdt 52 %.

Analyse : $C_{11}H_7ClS_3$, calculé %, C 48,79; H 2,59; S 35,48; trouvé %, C 48,79; H 2,84; S 35,38.

p-méthylstyryl-5 *dithiole*-1.2 *thione*-3 : Cristaux terre de Sienne mordorée, F 143-145°; Rdt 70 %.

Analyse : $C_{12}H_{10}S_3$, calculé %, C 57,56; H 4,02; S 38,42; trouvé %, C 57,58; H 4,06; S 38,22.

b. Perchlorates d'(aryl-2′ vinyl)-3 dithiole-1.2 ylium (IV) :

(III)   (IV)

A 1 g d'(aryl-2′ vinyl)-5 dithiole-1.2 thione-3 (III) dissoute dans 50 cm³ d'acide acétique, on ajoute 2 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. On agite durant 20 mn puis, après adjonction de 4 cm³ d'acide perchlorique, on poursuit l'agitation durant 10 mn. Par dilution à l'éther, le perchlorate

de dithiolylium précipite. Les perchlorates (IV) (tableau I) sont purifiés par redissolution dans l'acide acétique cristallisable, puis adjonction d'éther à la solution refroidie.

TABLEAU I

Perchlorates d'(aryl-2' vinyl)-3 dithiole-1.2 ylium.

Ar-CH=CH–[cycle dithiole-1.2 ylium, S—S, +] ClO_4^-

(IV)

Ar.	Formule brute	F (°C)	Rdt (%)
C_6H_5	$C_{11}H_9ClO_4S_2$	182-185	83
p-ClC_6H_4	$C_{11}H_8Cl_2O_4S_2$	209-212	80
p-$CH_3C_6H_4$	$C_{12}H_{11}ClO_4S_2$	239-242	78
p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{12}H_{11}ClO_5S_2$	220-222	80

TABLEAU II

Aryl-1 arylamino-5 pentadiène-1.4 thiones-3.

Ar—CH=CH—CS—CH=CH—NHAr'.

(II)

Ar	Ar'	Formule brute	F (°C)	Rdt (%)
C_6H_5	C_6H_5	$C_{17}H_{15}NS$	138-141	12
C_6H_5	p-$CH_3C_6H_4$	$C_{18}H_{17}NS$	150-152	35
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{18}H_{17}NOS$	170-172	40
p-ClC_6H_4	C_6H_5	$C_{17}H_{14}ClNS$	164-166	35
p-ClC_6H_4	p-$CH_3C_6H_4$	$C_{18}H_{16}ClNS$	186-187	45
p-ClC_6H_4	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{18}H_{16}ClNOS$	177-179	43
p-$CH_3C_6H_4$	C_6H_5	$C_{18}H_{17}NS$	152-154	40
p-$CH_3C_6H_4$	p-$CH_3C_6H_4$	$C_{19}H_{19}NS$	180-182	40
p-$CH_3C_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{19}H_{19}NOS$	170-172	45
p-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	$C_{18}H_{17}NOS$	155-157	37
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3C_6H_4$	$C_{19}H_{19}NOS$	170	35
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{19}H_{19}NO_2S$	180-182	35

c. ARYL-1 ARYLAMINO-5 PENTADIÈNE-1.4 THIONES-3 (II) :

$$(IV) \xrightarrow{Ar'NH_2} Ar—CH=CH—CS—CH=CH—NHAr' \quad (II)$$

A 1 g de perchlorate d'(aryl-2' vinyl)-3 dithiole-1.2 ylium (IV) en suspension dans quelques centimètres cubes de benzène, on ajoute 1 g d'amine diluée dans quelques centimètres cubes de benzène (ou dissoute dans le minimum de benzène dans le cas d'amines solides). Après agitation du mélange pendant 15 mn, celui-ci est chromatographié sur alumine désactivée par 5 % d'eau. L'élution au benzène est conduite aussi rapidement

que possible. Après distillation de la majeure partie du benzène sous pression réduite, le vinylogue de thioamide (II) cristallise; on achève sa purification par cristallisation dans le benzène, le cyclohexane ou un mélange benzène-éther de pétrole (tableau II).

d. p-ANISIDINO-5 PHÉNYL-1 PENTADIÈNE-1.4 ONE-3 :

1° Ar—CH=CH—CS—CH=CH—NHAr'

$\xrightarrow{C_6H_5-C\equiv N\to O}$ [Ar—CH=CH—C—CH=CH—NHAr']

S O

C_6H_5-C ═ N

$\xrightarrow{-(C_6H_5NCS)}$ Ar—CH=CH—CO—CH=CH—NHAr'

Ar = C_6H_5; Ar' = p-$CH_3OC_6H_4$.

Nous avons suivi le mode opératoire mis au point au laboratoire par M. Bard ([3]) : à 0,6 g de *p*-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1.4 thione-3 en solution dans 150 cm³ de benzène et 250 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 0,6 g de chlorure de benzhydroxyamoyle ([4]) à température ambiante. Sous bonne agitation, on ajoute au mélange réactionnel environ 0,5 g de triéthylamine. Après 3 h de repos, on filtre le mélange, concentre le filtrat puis chromatographie ce dernier sur alumine. La pentadiénone est éluée au benzène et finalement cristallisée dans l'éthanol. Les cristaux jaunes de *p*-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1.4 one-3 fondent à 136-137°C.

Analyse : $C_{18}H_{17}NO_2$, calculé %, C 77,39; H 6,13; N 5,01; O 11,45; trouvé %, C 77,61; H 6,13; N 5,08; O 11,46.

2° Ar—CH=CH—CO—CH_3 $\xrightarrow[C_2H_5ONa]{HCOOC_2H_5}$ Ar—CH=CH—CO—CH=CHONa

$\xrightarrow{Ar'NH_2, HCl}$ Ar—CH=CH—CO—CH=CH—NHAr'

Ar = C_6H_5; Ar' = p-$CH_3OC_6H_4$.

Un échantillon de *p*-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1.4 one-3 a été obtenu, en suivant les indications données par la littérature [([5]), ([6])] lors d'une préparation analogue, sous forme de cristaux jaunes fondant à 134-137°C.

Le spectre de RMN de l'échantillon est identique à celui du composé oxygéné dérivé de la pentadiènethione. Il y a aussi identité des spectres infrarouges pour les échantillons des deux provenances.

Dans cette série, ainsi que nous venons de le voir, on peut donc convertir les vinylogues de thioamides en vinylogues d'amides. Tous les essais tentés pour effectuer la réaction inverse ont, par contre, échoué : la sulfuration d'aminopentadiénones, par le pentasulfure de phosphore, dans divers solvants et à diverses températures, n'a permis d'isoler aucun composé bien défini.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 450; D. Leaver, D. M. Mc Kinnon et W. A. H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 32; J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699; 1969, p. 127; G. Duguay, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4485; F. Clesse et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1940; G. Duguay et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1918; F. Clesse, A. Reliquet et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1049.

(2) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 517.

(3) M. Bard, *D. E. A.*, Nantes, 1971.

(4) O. Piloty et H. Steinbock, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 3112.

(5) L. M. Roch, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 132.

(6) G. Attalah Mina, L. Rateb et G. Soliman, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4234.

Laboratoire de Chimie organique 2,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énamines. Réactions nouvelles des réactifs nucléophiles avec les sels d'immonium α-halogénés.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel**, Mlle **Catherine Collet** et M. **Akhtar Haïder**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des alcoolates de sodium sur les sels d'immonium α-halogénés, obtenus par action du brome sur les énamines conduit à des α-aminoacétals, hydrolysables en α-aminoaldéhydes. L'action des amines secondaires permet d'isoler des α-amino-aminals, qui sont facilement transformés en ène-1 diamines-1.2.

Les résultats obtenus par action des réactifs nucléophiles sur les sels de di-immonium, $R_2\overset{\oplus}{N}=CH-CH=\overset{\oplus}{N}R_2$, $2\,X^{\ominus}$ [(1), (2), (3)], nous ont incités à étendre nos observations aux sels d'immonium α-halogénés, $R-CHX-CH=\overset{\oplus}{N}R'_2$, $X^{\ominus}$. Nous avons déjà montré que les sels d'α-halogéno-immonium, obtenus classiquement par action des halogènes sur les énamines [(4) à (7)], pouvaient être également préparés par action des hydracides sur les énamines β-halogénées (8) :

$$X-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-NR_2 \xrightarrow{HX} -\underset{X}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\oplus}{\widetilde{C{=}NR_2}},\ X^{\ominus} \xleftarrow{X_2} H-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-NR_2$$

Nous décrivons des réactions nouvelles de ces sels avec les réactifs nucléophiles. L'action des alcoolates de sodium (méthylate, éthylate) en solution dans l'alcool correspondant, conduit principalement à une bisubstitution, mais le produit formé ne résulte pas d'une substitution simple. On obtient des α-aminoacétals identifiés par l'analyse, leurs constantes physiques (tableau I), et par l'hydrolyse en α-aminoaldéhydes identiques à des échantillons authentiques.

$$R-CH=CH-NR_2 \xrightarrow{Br_2} R-CHBr-\overset{\oplus}{\widetilde{CH{=}NR_2}},\ Br^{\ominus}$$

$$\xrightarrow{R''O^{\ominus}/R''OH} R-\underset{NR'_2}{\underset{|}{CH}}-CH\begin{cases}OR''\\OR''\end{cases} \xrightarrow{H_2O^{\oplus}} R-\underset{NR'_2}{\underset{|}{CH}}-CHO$$

Cette réaction originale, qui permet de passer d'une énamine à un α-aminoaldéhyde, constitue en outre, une méthode de préparation aisée des aminoacétals, qu'il est parfois difficile d'obtenir par amination directe des acétals α-halogénés.

TABLEAU I

α-aminoacétals : $R{-}CH\,(NR'_2){-}CH_a\,(OR'')_2$

R	NR'_2	OR″	É (°C/mm Hg)	RMN (*) (H_a)	N % calc.	N % tr.
C_6H_5......	$N\langle\ \rangle O$	OCH_3	$112/_{1,2}$	4,75 (d, $j \sim 6$ Hz)	5,57	5,3
	»	OC_2H_5	$128/_{0,1}$	4,7 »	5,01	5,1
	$N\langle\ \rangle$	OCH_3	$115/_{1}$	4,75 »	5,62	5,5
	$N\,(C_2H_5)_2$	»	$96/_{0,5}$	4,8 »	5,90	5,9
n-C_5H_{11}....	$N\langle\ \rangle O$	»	$113/_{0,1}$	4,3 »	5,71	5,2
C_2H_5......	»	»	$103/_{1}$	4,25 »	6,89	6,2
	$N\langle\ \rangle$	»	$95/_{0,8}$	4,35 »	6,96	6,8

(*) R 12 « Perkin-Elmer », solvant $CDCl_3$, repère interne TMS, d : doublet.

L'action des amines secondaires conduit de façon analogue à des produits bisubstitués, les α-aminoaminals, qui, comme nous l'avons déjà décrit [(9), (10)], possèdent la propriété de se transformer facilement et quantitativement en ène-1 diamines-1.2 :

$$R{-}CHX{-}\overset{\oplus}{CH{=}NR'_2} \xrightarrow{HNR'_2} R{-}\underset{NR'_2}{CH}{-}CH\begin{matrix}NR'_2\\NR'_2\end{matrix} \xrightarrow{-HNR'_2} R{-}\underset{R'_2N}{C}{=}\underset{NR'_2}{C}{-}H$$

Nous avons ainsi obtenu avec des rendements modestes, six ènediamines déjà connues (tableau II). Deux triamines intermédiaires, les trimorpholino-1.1.2 — et tripipéridino-1.1.2 — phényl-2 éthanes ont été isolées (Rdt 25 %).

Cette propriété également nouvelle montre qu'il est possible, à l'aide de la même réaction, de passer des énamines aux ènepolyamines, le passage des ènediamines aux ènetriamines ayant été réalisé de cette manière dans notre laboratoire [(1), (2)].

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}NR_2 \xrightarrow[(2)\ HNR_2]{(1)\ Br_2} R_2N{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}NR_2 \xrightarrow[(2)\ HNR_2]{(1)\ Br_2} \begin{matrix}R_2N\\R_2N\end{matrix}\!\!>C{=}C\!\!<\begin{matrix}\\NR_2\end{matrix}$$

Enfin, signalons que les résultats sont différents lorsque la liaison carbone-halogène du sel d'immonium est rendue moins labile par la présence de l'halogène en position néopentylique (8). Ils seront décrits séparément.

TABLEAU II

Éne-1 *diamines*-1.2 : R—C (NR'_2)=CH (NR'_2)

R	NR'_2	É (°C/mmHg)	Rdt %	Bibl.
C_6H_5	N⟨ ⟩O	$152/_{0,7}$	35	(10)
C_6H_5	N⟨ ⟩	$145\text{-}148/_{0,6}$	32	(9)
n-C_5H_{11}	N⟨ ⟩O	$145/_{0,8}$	29	(11)
	N⟨ ⟩	$136\text{-}140/_{0,7}$	27	(11)
C_2H_5	N⟨ ⟩O	$115/_{0,9}$	31	(12)
	N⟨ ⟩	$134/_{16}$	28	(11)

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Diméthoxy*-1.1 *morpholino*-2 *phényl*-2 *éthane*. — A 0,06 M de bromure d'immonium α-bromé obtenu en additionnant à — 70°C, la quantité théorique de brome au β-morpholinostyrène en solution dans 100 cm³ d'éther anhydre, on ajoute à — 50°C, une solution de 0,65 M de méthylate de sodium dans 500 cm³ de méthanol anhydre. On laisse 24 h sous agitation à température ordinaire. On élimine l'excès d'alcool, traite à froid par une solution chlorhydrique à 10 %, et extrait à l'éther. On alcalinise la solution aqueuse acide avec de l'hydrogénocarbonate de sodium solide, extrait à l'éther, sèche la phase organique et distille. Rdt 50 %.

Trimorpholino-1.1.2 *phényl*-2 *éthane*. — A 0,05 M de bromure d'immonium α-bromé, préparé comme précédemment, on ajoute à 15°C, 0,5 M de morpholine. La température s'élève jusqu'à 38°C. On maintient l'agitation 5 à 6 h, sous atmosphère inerte, à température ambiante. Le bromhydrate de morpholine est éliminé par filtration, et lavé à l'éther (Rdt 98 %). Les filtrats sont rassemblés, l'excès d'éther est évaporé à froid et la solution est laissée à — 30°C pendant 24 h. On isole 4,5 g (25 %), de triamine, qui, par distillation, fournit le dimorpholino-1.2 phényl-2 éthylène, avec un rendement de 96 %.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLÉ, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 751.

(2) G. PLÉ, *Thèse* 3e *cycle*, Rouen, 1969.

(3) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et G. PLÉ (à paraître).

(4) R. L. PEDERSON, J. L. JOHNSON, R. P. HOLYSZ et A. C. OTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1115.

(5) M. E. KUEHNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1492.

([6]) R. THIOLLAIS, H. BOUGET, J. HUET et A. LE PENNEC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1205.

([7]) A. KIRRMANN, E. ELKIK et P. VAUDESCAL, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 1268.

([8]) J. M. POIRIER, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1971.

([9]) A. KIRRMANN, P. DUHAMEL et L. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.

([10]) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, H. MALANDAIN et D. LEFÈVRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4642.

([11]) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, J. L. KLEIN et A. JARRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3883.

([12]) J. L. KLEIN, Résultats inédits.

Laboratoire
de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement anodique du titane dans* NH_3 *liquide.* Note (*) de MM. André Comte, Maurice Renaud, Daniel Deroo et Michel Rigaud, présentée par M. Georges Chaudron.

L'affinage électrolytique du titane se heurte à de nombreux problèmes techniques et économiques. En particulier, il est très difficile de déterminer, parmi les conditions de production, celles qui seront dignes d'intérêt. Le choix d'un bon solvant est un des meilleurs exemples : il doit répondre à certains impératifs parmi lesquels on distingue notamment un important domaine d'activité.

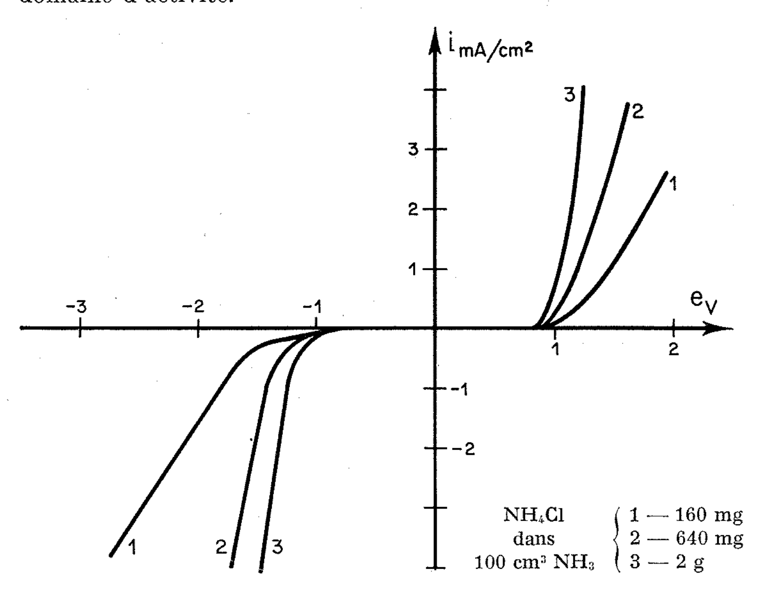


Fig. 1. — Courbes de polarisation du titane en milieu acide.

Les milieux aqueux, les plus favorables économiquement, ne sont pas utilisables dans le cas du titane car il y a dégagement primaire d'hydrogène à la cathode.

Les travaux de Brenner dans divers milieux non aqueux minéraux et organiques [1] n'ont pas conduit à un dépôt notable. Parmi les solvants non encore étudiés, nous avons choisi l'ammoniac liquide qui présente un domaine d'électroactivité suffisamment large pour permettre d'affiner le titane.

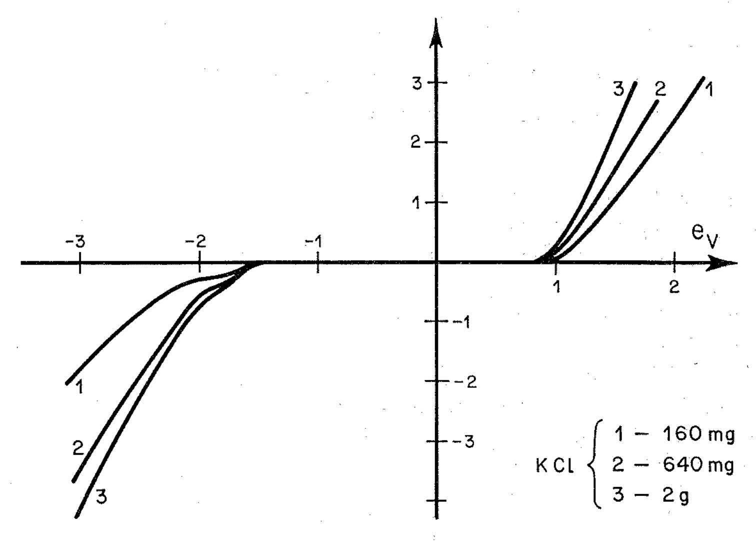


Fig. 2. — Courbe de polarisation du titane en milieu neutre en présence d'ions chlorure.

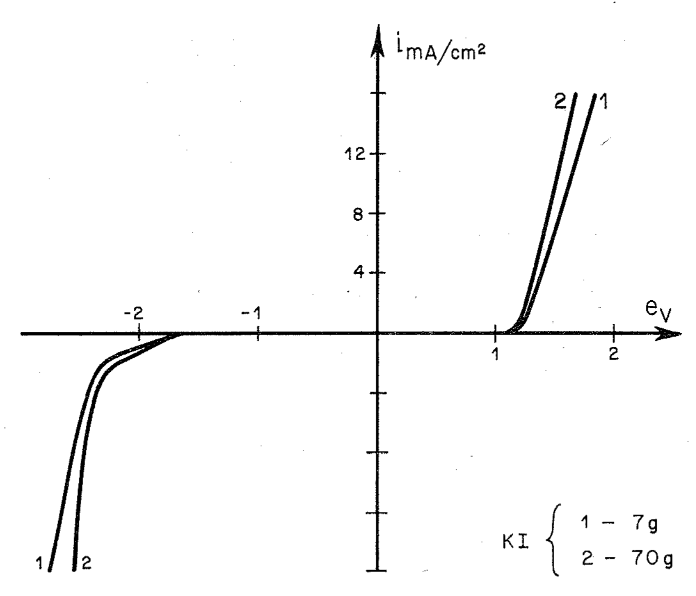


Fig. 3. — Courbes de polarisation du titane en milieu neutre en présence d'ions iodure.

Nous présentons ici nos premières observations sur l'oxydation anodique du titane dans NH_3 liquide avec divers électrolytes supports.

Technique expérimentale. — On utilise comme milieu de l'ammoniac liquide anhydre obtenu par condensation d'ammoniac commercial

sur du potassium puis distillé sous vide dans la cellule de mesure. Cette dernière est en « pyrex », ainsi que l'ensemble de l'installation. Elle possède cinq entrées étanches plus un rodage central permettant l'installation d'un axe entraîné par un barreau magnétique pour l'agitation. La température est maintenue constante à $\pm$ 0,5°C à l'aide d'un cryostat.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat « Tacussel » couplé à un générateur de signaux triangulaires. Les courbes $i = f(e)$ étaient enregistrées directement. L'électrode de référence utilisée a été décrite par J. Badoz-Lambling et M. Herlem (2).

Produits formés par oxydation anodique du titane. — Nous avons étudié l'oxydation anodique du titane dans trois zones de pH avec quatre électrolytes support différents.

	pH
1. En présence d'une solution de chlorure d'ammonium.......	3
2. En présence de solutions de chlorure de potassium et d'iodure de potassium..	16-17
3. En présence d'une solution d'amidure de potassium.......	–

Dans tous les cas, il y a corrosion de l'anode de titane avec formation d'un produit jaune dont l'adhérence et la solubilité dans les milieux sont fonction des électrolytes support utilisés.

Électrolyte	Adhérence	Solubilité	Électrolyte	Adhérence	Solubilité
NH_4Cl.........	Oui	Nulle	KI...........	Non	Traces
KCl..........	»	Traces	KNH_2.........	Oui	»

On remarque que ce produit est légèrement soluble en milieu neutre ou basique alors qu'il ne l'est pas en milieu acide et que la présence d'iodure en solution facilite son détachement de la surface métallique.

Après analyse chimique (dosage de Ti et N par colorimétrie), analyse thermogravimétrique et étude aux rayons X, on arrive à la conclusion que ce produit est un mélange d'halogénure d'ammonium et d'un produit amorphe de formule brute $Ti(NH_2)_4$.

Pour une mole d'amidure de titane $Ti(NH_2)_4$, on trouve x mole d'halogénure d'ammonium NH_4X avec $0 \leq x < 0,3$. La valeur de x est fonction de la nature de l'anion de l'électrolyte support ($x = 0$ pour NH_2^-) et de la valeur de la tension imposée à l'anode de titane (x augmente lorsque e augmente).

On n'a jamais trouvé de composés insolubles du type $TiX_4, x NH_3$, produits jaunes pour les chlorures et verts pour les iodures [(3), (4), (5)]. Par ailleurs, la quantité de titane passant en solution en milieu neutre n'est pas totalement différente lorsque l'électrolyte support contient des chlorures ou des iodures, alors que les complexes iodo-amidures sont plus solubles que les complexes chloro-amidures [(3), (5)].

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE ÉLECTRODE EN TITANE. — Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent, à — 45°C, les courants anodiques et cathodiques mesurés sur une électrode de titane et portés en fonction du potentiel de cette électrode mesuré par rapport à l'électrode de référence décrite plus haut.

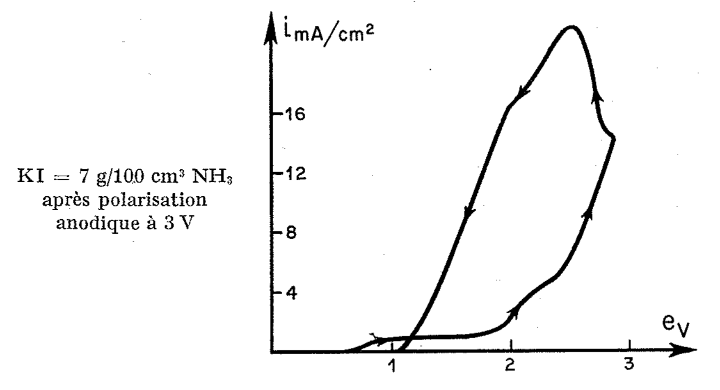


Fig. 4. — Hystérésis dans les courbes intensité-potentiel anodique du titane (cas de l'ion I^-).

On constate que la seule différence notable entre le cas où l'électrolyte support est NH_4Cl et celui où l'électrolyte support est KCl est une diminution de la tension cathodique minimale de décharge d'environ — 0,7 V. Cette diminution est égale à celle de la tension du couple H^+/H_2 lorsqu'on passe de pH 2-3 (cas de NH_4Cl) à pH 16-17 (cas de KCl). On peut donc considérer que la réaction cathodique est celle de décharge de l'hydrogène.

Le comportement anodique du titane est relativement complexe. Lorsque la température est basse ou après une électrolyse prolongée, il apparaît une hystérésis très nette surtout dans le cas de l'iodure de potassium (*fig.* 4). Ce phénomène est accentué par l'introduction de TiI_4 dans la solution.

Il semble que l'oxydation anodique du titane se fasse par l'intermédiaire de l'halogène, l'halogénure de titane formé réagissant ensuite sur l'ammoniac pour donner l'amidure Ti $(NH_2)_4$ et de l'halogénure d'ammonium.

Une étude plus approfondie de l'hystérésis est en cours. Elle nous permettra de préciser le mécanisme de formation de l'amidure.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) A. BRENNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 18.
(2) J. BADOZ-LAMBLING et M. HERLEM, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 90.
(3) G. W. A. FOWLES et F. H. POLLARD, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2588.
(4) J. CUEILLERON et M. CHARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 802.
(5) G. W. A. FOWLES et D. NICHOLLS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 990.

École Polytechnique,
2500, *avenue Marie-Guyard,*
Montréal 250, *Canada.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes du cyanoformiate d'éthyle avec les dérivés carbonyles des métaux de transition.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Chenard**, **Dominique Commereuc** et **Yves Chauvin**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action du cyanoformiate d'éthyle sur les dérivés carbonyles du molybdène, du tungstène, du manganèse et du fer, on obtient des complexes dans lesquels la liaison C≡N est coordinée latéralement sur le métal.

Dans la plupart des complexes que font les nitriles avec les métaux de transition, le nitrile est coordiné au métal par le doublet libre de l'azote [tableau I, cas (I)]. Il existe cependant quelques complexes [(1), (2), (3)] dans lesquels la triple liaison est coordinée sur le métal, soit latéralement, soit longitudinalement avec recouvrement $d\pi - p\pi$ [tableau I, cas (II) et (III)].

Tableau I

Modes de coordination des nitriles

M ← : N≡C—R (I)

N≡C—R → M (II)

M⋯N≡C—R (III)

N≡C—C(=O)—R, M (IV)

N≡C—C(=O)—R, M (V)

En absence de renseignements de RMN, de par la nature même du groupe nitrile, le fait spectroscopique marquant de la coordination réside dans la variation de fréquence infrarouge d'élongation de la triple liaison carbone-azote, C'est ainsi que les auteurs s'accordent pour admettre qu'un déplacement hypsochrome de 10 à 40 cm^{-1} est l'indice d'une coordination σ de type (I). Une coordination π du type (II) ou (III) se traduit au contraire par un déplacement bathochrome pouvant atteindre jusqu'à 500 cm^{-1}.

Le cyanoformiate d'éthyle $C_2H_5O—CO—CN$ (que nous abrègerons en CFE) montre, dans les complexes que nous avons étudiés, une très forte tendance à se coordiner latéralement comme l'indiquent les résultats dans l'infrarouge regroupés dans le tableau II.

En chauffant au reflux de l'heptane du molybdène hexacarbonyle en présence d'un léger excès de cyanoformiate d'éthyle, on observe le dégagement uniforme des six moles d'oxyde de carbone et la précipitation d'un complexe noir dont l'attaque à l'iode a confirmé l'absence totale de CO résiduel :

$$Mo(CO)_6 + 3\,CFE \xrightarrow{>95\,\%} 6\,CO + [Mo(CFE)_3]_n$$

Le complexe dont la microanalyse est en accord avec la formulation ci-dessus, n'est que partiellement soluble dans l'acétonitrile et la fraction correspondante a une masse moléculaire de 2 390 contre 2 358 à la formule hexamère $Mo_6(CFE)_{18}$. Le nitrile n'est que partiellement déplacé du complexe sous l'action de α, α'-bipyridyle ou de la phénanthroline.

TABLEAU II

Spectres infrarouges (*)

	ν (C≡N)	ν (C=O)	ν (C≡O)
Cyanoformiate d'éthyle........	2 260	1740	
Pyruvonitrile..................	2 220	1722	
$Mo(CFE)_3$....................	2 200, 2120, 2 060, 2 000, 1935	1712	
Mo $(pyruvonitrile)_3$............	2 200, 2100, 2 040, 1985, 1930	1700	
$W(CFE)_3$.....................	2 215, 2155, 2 050, 1995, 1902	1720	
$W(CO)_3(CFE)_3$...............	2 240	1742	1 985, 1 955, 1943
$Mn(CO)(CFE)_2$................	2 120	1630	2 020, 1 950
$(\pi\text{-}C_5H_5)Mn(CO)(CFE)$........	2 220	1700	1 987, 1 935
$Fe(CO)(CFE)_2$................	2 120	1625	2 020
$Fe_2(CO)_4(CFE)_3$............	2 120	1680	2 080, 2 040, 1 990, 1 950

(*) Dans le nujol. Appareil « Perkin-Elmer » 457.

Un complexe plus instable, Mo $(pyruvonitrile)_3$, est obtenu dans les mêmes conditions à partir de $CH_3-CO-CN$ et de $Mo(CO)_6$. Son spectre infrarouge a une allure analogue à celui du complexe précédent.

Le cyanoformiate d'éthyle réagit plus lentement sur le tungstène hexacarbonyle pour donner un complexe noir $[W(CFE)_3]_n$ présentant un spectre infrarouge identique à celui de l'analogue au molybdène.

Dans les complexes précédents, l'abaissement de la fréquence ν (C≡N) voisin de 300 cm^{-1} indique sans ambiguïté une complexation latérale; la multiplicité des bandes indique, d'autre part, un faible degré de symétrie, indice d'un édifice complexe. Il est vraisemblable que le cyanoformiate se trouve coordiné sous une des formes (IV) ou (V) (tableau I).

Le cyanoformiate d'éthyle réagit sur le complexe $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ d'une façon nettement différente. On obtient, sans dégagement gazeux, un composé cristallin jaune d'or, qui se décompose en quelques heures pour donner le complexe $W(CFE)_3$ précédemment décrit, avec dégagement de CO. Son spectre infrarouge diffère essentiellement de ceux des complexes précédents et permet de supposer que le nitrile est, cette fois, coordiné par le doublet de l'azote, sans intervention de la fonction ester [coordination de type (I)]. L'ensemble des réactions avec le tungstène se résume donc ainsi :

$$W(CO)_6 + 3\,CFE \xrightarrow[95\,\%]{-6\,CO} W(CFE)_3$$

$$W(CO)_3(CH_3CN)_3 \xrightarrow[50\,\%]{} W(CO)_3(CFE)_3 \xrightarrow{-3\,CO} W(CFE)_3$$

Le cyanoformiate d'éthyle conduit encore à des complexes latéraux avec les dérivés du manganèse et du fer, mais sans élimination totale des carbonyles.

Le complexe orange, obtenu au reflux de l'heptane, à partir de $Mn_2(CO)_{10}$ en une douzaine d'heures, n'est soluble que dans les solvants très polaires. Le dosage des carbonyles à l'iode et la microanalyse sont en accord avec la formule $Mn(CO)(CFE)_2$. Nous suggérons une structure dimère, analogue à celle du composé de départ, qui permet de satisfaire à une répartition électronique correcte sur le métal et pourrait expliquer la présence de deux raies carbonyles en infrarouge

$$Mn_2(CO)_{10} + 4\,CFE \xrightarrow[95\,\%]{} [Mn(CO)(CFE)_2]_2 + 8\,CO$$

Le π-cyclopentadiénylmanganèse tricarbonyle réagit sous ultraviolet pour donner un solide violet (Rdt 40 %). Le π-cyclopentadiène ressort en RMN à $\tau = 5{,}85$ ($\tau_{TMS} = 10$). Le spectre de masse indique une formule $(\pi\text{-}C_5H_5)Mn(CO)(CFE)$. Il s'agit probablement d'une structure dimère avec liaison métal-métal, pour les mêmes raisons que précédemment.

La microanalyse du complexe brun, obtenu au reflux de l'heptane en 3 h, à partir du fer pentacarbonyle est en accord avec la formule $Fe(CO)(CFE)_2$ (Rdt 50 %). Une seule bande carbonyle est observée en infrarouge, ce qui confirme une structure monomère, satisfaisant également à la répartition électronique.

$Fe_2(CO)_9$ conduit à un complexe brun foncé, en 3 jours à température ambiante ou en 3 h à 50° (Rdt 30 %). Le spectre infrarouge (tableau II) et la microanalyse sont plus complexes. La formule brute $Fe_2(CO)_4(CFE)_3$ pourrait s'interpréter par une structure ionique, analogue à celle connue dans le cas des amines $[Fe(CO_4)]^{2-}[Fe(CFE)_3]^{2+}$. Dans ces deux derniers cas, le nitrile ester est encore bicoordiné latéralement. Les abaissements de fréquence infrarouge dépassent 100 cm^{-1} pour la liaison nitrile.

Le cyanoformiate d'éthyle manifeste donc un caractère π-liant extrêmement énergique, plus important encore que celui d'un carbonyle. La présence du groupe carboxylique, en position α, y est, semble-t-il, pour une bonne part. L'instabilité du seul complexe σ isolé, confirme cette tendance.

L'un de nous (J. Y. Chenard) a été soutenu financièrement par la Société « ELF-ERAP ».

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) H. Bock et H. Tom Dieck, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 213.
(2) D. R. Russell, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1065.
(3) A. Misono, *Chem. Comm.*, 1968, p. 208.

Institut Français du Pétrole,
B. P. n° 18,
92-*Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique du mélange binaire : hexafluorobenzène-pyridine. Mesure des équilibres liquide-vapeur et des volumes molaires d'excès.* Note (*) de MM. **André Barlatier, Roger Meyer, Hervé Desplanches** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Les densités, les volumes molaires d'excès et les enthalpies libres d'excès de Gibbs ont été mesurés pour le système : pyridine hexafluorobenzène. Les fonctions d'excès sont représentées par des équations semblables à celle de Redlich-Kister.

1. Partie expérimentale. — La pression totale du système pyridine-hexafluorobenzène a été mesurée à 70°C en fonction de la composition des deux phases en équilibres.

Nous avons utilisé la méthode dynamique, l'équilibre thermodynamique est réalisé par la circulation de la phase gazeuse et liquide. L'appareil utilisé est similaire à celui décrit par Brown et Ewald [1], certaines modifications ont été aménagées afin de l'utiliser en continu.

Pour des mesures de précision il est nécessaire d'avoir un parfait contrôle de la température et de la pression du système, dans ce but nous utilisons un thermomètre à résistance de platine couplé à un « thermosistor Haake » et une jauge de pression automatique « Texas instrument ».

La composition du mélange dans les deux phases est déduite des mesures de densités. Ces dernières sont réalisées avec un densimètre à indications digitales « Anton PAAR K-G-DMA », la précision est de l'ordre de ± 1 sur la quatrième décimale.

En cours d'expérience les solutions ont tendance à se colorer en brun, cette coloration ne semble pas affecter la composition des phases en équilibre.

2. Résultats. Discussions. — Nous avons représenté l'évolution des densités des solutions étalons en fonction du titre en hexafluorobenzène par un polynôme :

$$d = 0,972\,56 + 0,851\,36\,X - 0,351\,74\,X^2 + 0,170\,71\,X^3 - 0,049\,29\,X^4,$$

écart type, $\pm 1,9.10^{-4}$; écart type sur la moyenne, $\pm 4,8.10^{-5}$.

A partir de ces valeurs nous en avons déduit les volumes molaires d'excès de mélange, les résultats sont résumés dans le tableau I.

Les coefficients d'activités ont été calculés à partir de la relation

$$\text{Log}\,\gamma_i = \text{Log}\frac{y_i\,P}{x_i\,P_i^0} + \frac{B_{ii} - V_i^0}{RT}(P - P_i^0) + \frac{P\,\delta}{RT}(1 - y_i)^2,$$

TABLEAU I

Densités du système : pyridine-hexafluorobenzène à 30°C

x_1 (fraction molaire en hexafluorobenzène)	d_4^{30} (S. I)	V^E (cm³.mole⁻¹)
0	0,972 96	0
0,021 35	0,990 75	0,083 18
0,055 88	1,019 16	0,185 28
0,107 24	1,059 75	0,339 50
0,151 93	1,094 09	0,432 26
0,184 79	1,119 15	0,449 07
0,258 02	1,171 58	0,569 63
0,318 30	1,213 09	0,618 89
0,368 10	1,246 07	0,649 50
0,409 20	1,272 38	0,672 53
0,454 30	1,300 48	0,688 04
0,509 70	1,334 40	0,657 05
0,582 39	1,376 90	0,621 85
0,674 00	1,428 76	0,486 97
0,731 09	1,459 68	0,393 23
0,804 42	1,498 04	0,255 51
0,890 71	1,541 52	0,057 59
0,955 46	1,572 65	—0,085 61
1,0	1,590 89	0

où γ_i, coefficient d'activité du constituant i; P, pression totale mesurée; x_i et y_i sont les compositions de la phase liquide et vapeur; P_i^0 et V_i^0, la pression de vapeur et le volume molaire du produit pur à la température T.

En l'absence de données expérimentales nous considérons que le coefficient du viriel d'interaction B_{12} est égal à la moyenne arithmétique des seconds coefficients du viriel des produits purs [3] :

$$\delta = 2\,B_{12} - B_{11} - B_{22} = 0.$$

Les valeurs des constantes utilisées sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs des constantes thermodynamiques des produits purs à 70°C

	P_i^0 (Torr)	B_{ii} (l.mole⁻¹)	V_i^0 (l.mole⁻¹)
Hexafluorobenzène	538,93 [2]	—1,57 [5]	0,124
Pyridine	166,34	—1,32 [4]	0,083

L'enthalpie libre d'excès de Gibbs « G^E » est reliée directement aux coefficients d'activité par l'équation

$$G^E = RT \sum x_i \operatorname{Log} \gamma_i.$$

TABLEAU III

Équilibre liquide-vapeur

$\Delta P = P_{cal} - P_{mes}$

x_1	y_1	γ_1	γ_2	P (Torr)	$\frac{\Delta P}{P} \times 100$	G^E (cal/mole) mesuré	G^E (cal/mole) calculé
0,987	0,992	0,997	1,931	534,9	0,2	4,4	5,6
0,855	0,929	0,994	1,416	491,4	0,6	31	46,1
0,801	0,907	1,013	1,321	480,2	2	45,2	56,7
0,739	0,872	1,011	1,327	458,8	1	55,9	66,5
0,649	0,825	1,027	1,271	431,8	2,5	69,4	78
0,569	0,779	1,047	1,238	408	2,2	80,6	85,9
0,515	0,749	1,072	1,204	392,7	1,7	85,8	89,9
0,439	0,697	1,102	1,182	369,1	1,7	93,3	93,1
0,323	0,624	1,215	1,101	333,6	1,5	87,7	89,9
0,255	0,569	1,313	1,073	311,6	1,3	84,4	80,9
0,197	0,508	1,416	1,060	290,3	0,9	79,1	70,7
0,166	0,472	1,484	1,041	275,6	1,2	67,9	63
0,141	0,438	1,549	1,028	263,1	1,4	58,3	55,8
0,109	0,383	1,641	1,019	246	1,3	48,3	45,4
0,088	0,339	1,705	1,014	233,7	0,7	41	37,8
0,061	0,255	1,689	1,009	212,3	2,1	27,9	27,2
0,0326	0,169	1,912	0,997	193,5	0,4	12,7	14,8
Précision : ±0,001	±0,001	±0,001	±0,001	–	–	–	–

G^E_{cal} et P_{cal} sont obtenues à partir des paramètres de l'équation de Redlich-Kister.

Les valeurs reportées dans le tableau III montrent que l'enthalpie libre d'excès de notre système est positive, elle est cependant moins importante que celle mesurée par Gaw et Swinton pour le système hexafluorobenzène-cyclohexane [2].

Pour $x_1 \simeq x_2$ à 70°C :

Système C_6F_6-C_6H_{12} : $G^E = 703$ J/mole;
» C_6F_6-pyridine : $G^E = 376$ ».

Pour représenter les variations de l'enthalpie libre d'excès avec la composition du mélange, nous avons utilisé la fonction de Redlich-Kister [6] :

$$G^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{J=1}^{n} A_j (1 - 2 x_1)^{j-1}$$

dont les coefficients ont les valeurs suivantes :

$A_1 = 0,533\,7$, $A_2 = -0,161\,24$,
$A_3 = 0,152\,91$, $A_4 = 0,139\,24$.

L'adjonction de paramètres supplémentaires n'améliore pas les résultats qui présentent des écarts appréciables par rapport aux valeurs expéri-

mentales (tableau III). Il semblerait que nous ayons à faire à une solution complexe ([7]), il nous faut en effet quatre paramètres pour représenter les coefficients d'activité du mélange.

L'Impérial Smelting Company nous a fourni l'hexafluorobenzène.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

([1]) I. Brown et A. H. Ewald, *Austr. J. Sci. Res.*, A, 5, 1953, p. 306.
([2]) W. J. Gaw et F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 637.
([3]) V. Fried, D. R. Franceschetti et G. B. Schneier, *J. Chem. Eng. Data*, 13, 1968, p. 415.
([4]) J. L. Andon, J. D. Cox et E. F. G. Herington, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 412.
([5]) D. R. Douslin, R. H. Harrison et R. T. Moore, *J. Chem. Thermodynamics*, 1, 1969, p. 305.
([6]) O. Redlich et A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948, p. 341.
([7]) J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice Hall, 1969, p. 198.

Département de Chimie organique,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'oxydation de l'uranium* (IV) *par le fer* (III) *dans des solutions organiques de phosphate de tributyle contenant de l'eau et de l'acide perchlorique.* Note (*) de MM. **Patrick Regnault** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

La réaction d'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) est d'ordre un par rapport à chacun de ces constituants. L'influence des paramètres suivants, teneur en eau, teneur en acide perchlorique, température, a été examinée. Les résultats sont qualitativement analogues à ceux obtenus en milieu aqueux perchlorique.

Les cinétiques étudiées en milieu organique de façon systématique sont peu nombreuses. En effectuant l'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) en présence de l'air et dans le cas où le fer (III) n'est pas totalement réduit, on a pu déterminer les constantes de vitesse K_1 et K_2 des deux réactions suivantes :

1. Oxydation de l'uranium (IV) par l'oxygène de l'air

$$d\,[\mathrm{U\ (IV)}]_1 = K_1\,[\mathrm{U\ (IV)}]\,dt,$$

$d\,[\mathrm{U\ (IV)}]_1$ représente la variation de la concentration en uranium (IV) oxydé uniquement par l'oxygène de l'air pendant le temps *dt*.

2. Oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III)

$$\mathrm{U\ (IV)} + 2\,\mathrm{Fe\ (III)} \rightarrow \mathrm{U\ (VI)} + 2\,\mathrm{Fe\ (II)},$$
$$d\,[\mathrm{Fe\ (III)}] = -K_2\,[\mathrm{U\ (IV)}]\,[\mathrm{Fe\ (III)}]\,dt,$$

[Fe (III)] et [U (IV)] représentent les concentrations en fer (III) et en uranium (IV) à l'instant *t*.

Nous pouvons déduire des deux équations précédentes les relations qui permettent la détermination des constantes de vitesse K_1 et K_2

$$\mathrm{Log}\,\frac{[\mathrm{Fe\ (III)}]}{[\mathrm{Fe\ (III)}]_0} = -K_2\int_0^t [\mathrm{U\ (IV)}]\,dt,$$

$$[\mathrm{U\ (IV)}]_1 = +K_1\int_0^t [\mathrm{U\ (IV)}]\,dt,$$

$[\mathrm{Fe\ (III)}]_0$ et $[\mathrm{U\ (IV)}]_0$ étant les concentrations initiales dans la solution organique du fer (III) et de l'uranium (IV). Toutes les cinétiques ont été suivies expérimentalement en mesurant les variations de la densité optique à 260 mμ de la solution organique en fonction du temps. En effet, tout comme en milieu aqueux perchlorique les solutions de fer (III) absorbent fortement à cette longueur d'onde. Les hypothèses effectuées sur les ordres des réactions ont été vérifiées expérimentalement. D'une part, les représentations graphiques des deux relations précédentes sont des

droites (*fig.* 1). D'autre part, si nous maintenons constants les différents paramètres en ne faisant varier uniquement que la concentration de l'un des constituants, nous avons trouvé les mêmes valeurs de K_2. Nous avons opéré dans le domaine suivant, la concentration en acide perchlorique

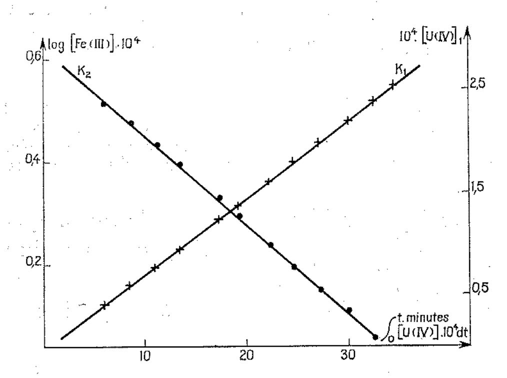


Fig. 1. — Exemple de cinétique. Température, 26,5°C.
$[H_2O] = 4{,}00$ M; $[HClO_4] = 1{,}13$ M.

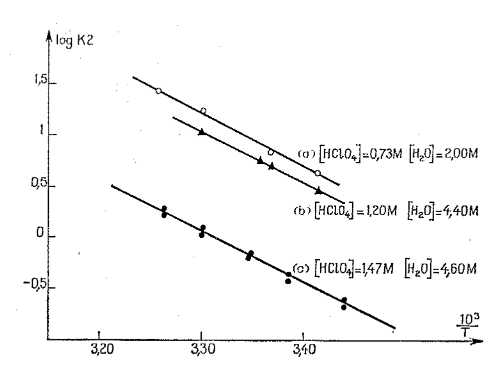


Fig. 2. — Influence de la température.

variant de 1,00 à 1,50 M, la concentration en eau variant de 3,00 à 5,00 M et la température variant de 15 à 30°C.

Influence de la température (*fig.* 2). — Elle s'exprime par la relation d'Arrhénius

$$K = \frac{A}{RT} e^{-\Delta H},$$

où K est la constante de vitesse de la réaction considérée, ΔH l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et A une constante.

La valeur trouvée pour l'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) est

$$\Delta H_2 = 23 \text{ kcal/mole},$$

valeur voisine de celles trouvées par Betts [1] en milieu aqueux perchlorique. Par contre, l'oxydation par l'oxygène de l'air est plus sensible à une variation de température.

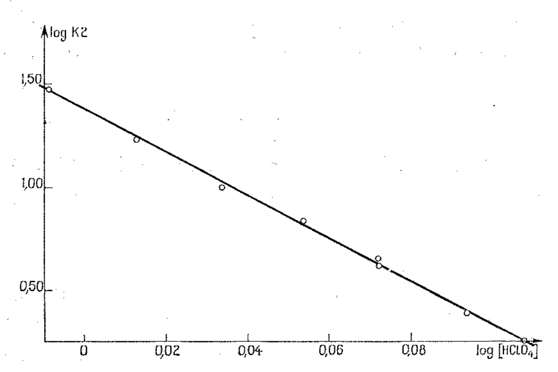


Fig. 3. — Influence de la concentration en $HClO_4$. Température, 26,5°C. $[H_2O] = 4,00$ M.

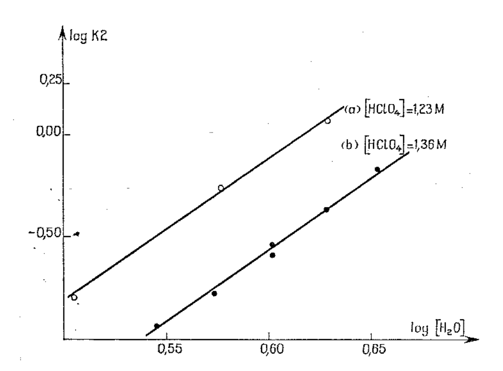


Fig. 4. — Influence de la concentration en eau. Température, 25°C.

INFLUENCE DE LA TENEUR EN ACIDE PERCHLORIQUE (*fig.* 3). — Une diminution de la concentration en acide perchlorique entraîne une augmentation de la constante de vitesse K_2. Si nous traduisons ces variations par l'expression :

$$\log K_2 = - m \log [HClO_4],$$

nous trouvons pour m la valeur 10,5 quand la teneur en acide perchlorique varie de 1,00 à 1,30 M. L'oxydation par l'oxygène de l'air est aussi plus sensible aux variations de la concentration en acide perchlorique

dans les solutions organiques. Quand cette concentration diminue, l'excès final de fer (III) non réduit augmente. Les variations de la densité optique à 260 mμ des solutions organiques d'uranium (IV) quand la concentration en acide passe de 0,70 à 1,20 M confirment les résultats de Kay-Woodhead ([2]) sur l'existence d'espèces hydrolysées. Celles-ci doivent jouer un rôle très important dans le mécanisme des réactions.

Influence de la teneur en eau (*fig.* 4). — Une augmentation de la concentration en eau accélère la réaction. Si les variations sont traduites par l'expression

$$\log K_2 = n \log [H_2O],$$

n a pour valeur 7,0 quand la teneur en eau passe de 3,00 à 4,50 M. L'excès de fer (III) non réduit décroît quand la teneur en eau augmente, ce qui montre que l'oxydation par l'oxygène de l'air est moins sensible aux variations de concentration en eau.

Les teneurs en eau et en acide perchlorique influencent considérablement les vitesses de réaction. La vitesse d'oxydation de l'uranium (IV) par l'oxygène de l'air est bien plus rapide qu'en milieu aqueux perchlorique ([3]). Nous avons pu remarquer qu'elle était une fonction croissante de la concentration initiale en fer (III) alors qu'en milieu aqueux perchlorique, le fer (II) ralentit cette cinétique.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) R. H. Betts, *Can. J. Chem.*, 33, 1955, p. 1780-1791.
(2) J. L. Woodhead et H. A. C. Mc Kay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 2247-2254.
(3) J. Halpern et J. G. Smith, *Can. J. Chem.*, 34, 1956, p. 1419-1427.

Laboratoire
de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92-Châtenay-Malabry,
Hauts-de-Seine
et
Département Génie radioactif,
C. E. N.,
92-Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature des complexes phénothiazines-2.10 substituées — tétrathiocyanatocobaltate (II) d'ammonium.* Note (*) de

MM. **Jacques Barbe** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié par spectrophotométrie et par des mesures du comportement diélectrique les complexes qui se forment entre certains dérivés de la phénothiazine et le tétrathiocyanatocobaltate (II) d'ammonium. On a pu ainsi mettre en évidence l'existence d'un complexe imparfait.

Les complexes entre les phénothiazines et certains cations métalliques ont été peu étudiés au regard du nombre élevé de travaux consacrés à cette série chimique : près de 7000 répertoriés en 1963 ([1]). On peut cependant rappeler les recherches sur l'antimoine (V) ([2]), le bismuth (III) ([3]), le fer (III) et le palladium (II) [([4]), ([5])], le nickel (II) ([6]) et le cobalt (II) [([6])-([10])]. De plus, non seulement les travaux sont rares, mais encore les conclusions sont parfois très divergentes. Ainsi certains y voient des complexes par transfert de charge ([2]) alors que d'autres préfèrent y voir des sels doubles ([9]). La nature de ces composés est donc controversée et c'est pour tenter de l'expliquer que nous avons entrepris cette étude.

De nombreux travaux, dont ceux sur les quinolines ([11]), l'hydrazine ([12]), la nicotine ([13]) ou l'anabasine ([14]) ont montré que le cobalt est susceptible de se complexer simultanément avec une base organique et l'ion thiocyanate. On peut donc utiliser un réactif thiocyanatocobaltique pour étudier l'éventuel pouvoir complexant des phénothiazines-2,10 substituées.

Il s'agit en l'occurence de la diméthylsulfamido-2 (diméthylamino-2′ propyl)-10 phénothiazine, commercialisée (Laboratoires « Specia ») sous le nom de « Migristène », de la (triméthylammonium-2′ propyl)-10 phénothiazine (« Multergan ») et de la chloro-2 [(méthyl-1″ pipérazinyl-4″) 3′ propyl]-10 phénothiazine (« Témentil »). Quant au réactif thiocyanatocobaltique, sachant que l'ion apte à se complexer avec les bases organiques est $[Co(SCN)_4]^{2-}$ ([7]), nous l'avons préparé, en nous aidant des résultats de Léhné ([15]), en mélangeant 100 ml d'une solution aqueuse de $CoCl_2.6H_2O$ 0,1 M à 400 ml d'une solution aqueuse de NH_4SCN 10 M. La composition du produit final a été vérifiée par spectrophotométrie en ultraviolet.

Quant aux complexes, ils ont été préparés par simple mélange des solutions aqueuses de phénothiazines-sels et de réactif thiocyanatocobaltique. Le précipité obtenu est lavé, essoré sous vide, dissout dans du méthanol anhydre à 80°C et purifié par cristallisations successives dans le méthanol.

1. Étude spectrophotométrique en infrarouge. — On a utilisé un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » modèle 337. Dans les spectres des complexes on retrouve, à très peu près, les spectres des phénothiazines-

bases et du réactif thiocyanatocobaltique. Cependant on note l'apparition d'une bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} ainsi que le déplacement à 470 cm^{-1} de la bande d'absorption correspondant aux vibrations de la liaison métal-coordinat qui est située à 500-505 cm^{-1} dans le spectre du réactif thiocyanatocobaltique. De ces résultats on peut déduire la formation d'un complexe entre les réactifs, ce qui est en accord avec les travaux sur les complexes des dérivés de la thiazine ([16]).

2. Étude spectrophotométrique dans le visible et l'ultraviolet. — *On a utilisé un spectrophotomètre Cary 14. Nos résultats sont donnés* dans le tableau qui rapporte l'étude comparée des phénothiazines-bases

Tableau

Composé	Longueurs d'onde d'absorption (nm)					
Réactif thiocyanatocobaltique	622	585	–	–	–	–
Migristène	–	–	315	268	265	239
Migristène-cobalt (II)	625	585	321	268	–	240
Multergan	–	–	303	268	252	240
Multergan-cobalt (II)	625	585	316	268	256	240
Témentil	–	–	311	275	250	242
Témentil-cobalt (II)	625	585	317	275	251	242

et de leurs complexes avec le cobalt (II). Les spectres ont été enregistrés dans un domaine allant de 800 à 200 nm avec des produits en solution chloroformique sauf le réactif thiocyanatocobaltique qui, étant insoluble dans le chloroforme, a été étudié en solution acétonique.

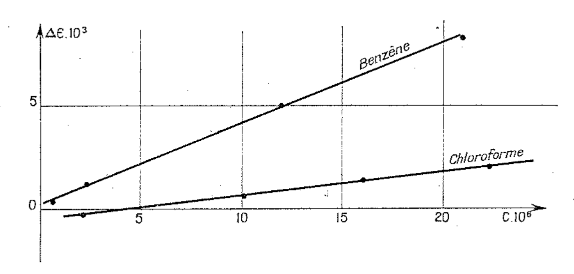
Ces résultats corroborent l'existence d'une forme complexe qui est responsable du déplacement bathochrome de la bande d'absorption proche de 300 nm. Cependant la similitude entre les spectres des réactifs et ceux des produits formés indique le caractère imparfait du complexe étudié.

3. Étude diélectrique. — On a mesuré à 25°C, à l'aide d'un dipolmètre DM 01 « W. T. W. », les variations de la constante diélectrique ε en fonction de la concentration pour chaque complexe du cobalt (II) et des phénothiazines N-substituées. Ces mesures ont été répétées dans trois solvants de polarité différente : le benzène, le chloroforme et l'acétone.

A titre d'exemple on rapporte les variations de $\Delta\varepsilon$ (différence entre la constante diélectrique de la solution et celle du solvant) en fonction de la concentration c en Multergan-cobalt (II) pour des solutions dans le benzène et le chloroforme (*graph.* 1) et pour des solutions acétoniques (*graph.* 2).

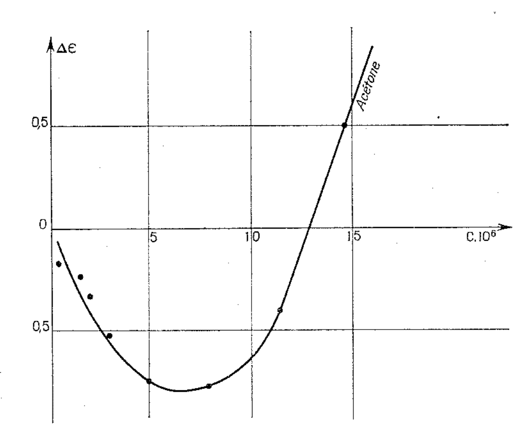
Il apparait que le composé étudié est en réalité un mélange entre un électrolyte et un non-électrolyte. En effet, on note, tout d'abord, une

diminution d'ε lorsque la concentration augmente. Cette variation peut s'interpréter par l'existence dans le milieu d'une forme ionique qui provoque une diminution de la constante diélectrique de la solution au regard de celle du solvant pur [([17]), ([18])]. Néanmoins cette décroissance n'est linéaire



Graphique 1. — *c* est exprimée en grammes de soluté par gramme de solution.

que pour les valeurs les plus basses de la concentration ([19]); il s'en suit qu'au delà d'une certaine concentration seule intervient dans l'expression $\Delta\varepsilon = f(c)$ la forme moléculaire qui est responsable de la croissance de ε en fonction de la concentration. On ajoutera que le déplacement du



Graphique 2. — *c* est exprimée comme sur le graphique 1.

minimum de la courbe pour les différents solvants tient simplement à la solubilité de la forme ionisée dans chacun d'eux.

En conclusion, il apparait que les phénothiazines N-substituées (A) donnent avec le tétrathiocyanatocobaltate (II) d'ammonium (B) un complexe imparfait $[(A_n B)_m]$ qui coprécipite en phase aqueuse avec une

forme saline (X). On propose donc pour représenter ce phénomène la formulation générale suivante :

$$(A_n B)_m . X \rightleftharpoons m A_n B + X^{\pm}$$
$$\updownarrow$$
$$n A_{m-x} + B_{m-x}$$

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) E. Schenker et H. Herbst, *Fortschr. Arzneimittelforsch.*, 5, 1963, p. 269.
(2) Y. Sato, M. Kinoshita, M. Sano, et H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 2539.
(3) H. Basińska et M. Tarasiewicz, *Chem. Anal.*, 13, 1968, p. 311.
(4) I. Floderer et V. Horvathy, *Acta Pharm. Hung.*, 27, 1957, p. 152.
(5) P. Majlat et I. Bayer, *Acta Pharm. Hung.*, 32, 1962, p. 116.
(6) J. Hojman et R. Milosevic, *Arh. Farm.*, 18, 1968, p. 81.
(7) P. Mesnard et J. Lagubeau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 305.
(8) P. Mesnard et J. Lagubeau, *Ibid.*, 260, 1965, p. 3993.
(9) P. Mesnard et J. Lagubeau, *Ibid.*, 260, 1965, p. 6133.
(10) J. Lagubeau et P. Mesnard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2815.
(11) G. C. Bhattacharya et P. C. Sinha, *J. Indian Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 714.
(12) P. Ray et P. V. Sarkar, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 321.
(13) C. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2010.
(14) A. I. Aïzikov et V. V. Udovienko, *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 356.
(15) M. Léhné, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 76.
(16) F. Gutmann et H. Keyser, *Agressologie*, 9, 1968, p. 27.
(17) H. Sack, *Physik. Z.*, 27, 1926, p. 206.
(18) H. Sack, *Ibid.*, 28, 1927, p. 199.
(19) C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, Mac Graw-Hill Book Co., New York, 1955, p. 90-95.

Laboratoire de
Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
Centre de Saint-Charles,
place Victor-Hugo,
13-Marseille, 3e
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Intervention de la dimérisation dans l'adsorption de monoxyde d'azote sur graphite.* Note (*) de MM. **Marc Matecki**, **André Thomy** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

Les isothermes d'adsorption de monoxyde d'azote sur graphite présentent des anomalies qui tendent à montrer que la dimérisation de cet adsorbat, pratiquement totale en phase condensée tridimensionnelle, est initialement contrariée en phase adsorbée; elle n'apparaîtrait qu'à partir d'un certain taux de recouvrement.

L'étude des isothermes d'adsorption entre 77 et 95°K de monoxyde d'azote sur des surfaces homogènes de graphite a révélé un comportement particulier de cet adsorbat, sans doute imputable à sa propriété de se dimériser en phase condensée ([1]) [aux températures considérées, le monoxyde d'azote se condense à l'état solide sous forme de dimère ([2]), ([3])], la vapeur saturante demeurant monomère ([4]).

Les isothermes présentent en effet certaines singularités par rapport aux isothermes à marches obtenues avec les gaz rares, non seulement sur graphite, mais également sur d'autres surfaces homogènes [([5]) à ([8])]. En premier lieu, elles sont constituées de marches — au nombre de trois — de hauteur inégale (*fig.* 1). Mais c'est surtout la courbe de variation de la chaleur isostérique q_{st} (*fig.* 2) qui présente les anomalies les plus marquées. Elle surprend tout d'abord par la faible valeur de son maximum en première marche : 4,7 kcal/mole alors que la chaleur de condensation q_c est de 4,0 kcal/mole, d'où un rapport q_{st}/q_c inférieur à 1,2 contre plus de 1,7 dans les autres cas. En deuxième marche on retrouve des chaleurs comparables à celles atteintes en première marche, mais il s'agit cette fois de valeurs relativement importantes étant donné que le rapport q_{st}/q_c ne dépasse pas alors 1,05 pour les systèmes précédemment étudiés.

Il convient de souligner que la signification de la courbe de chaleur est ici moins simple que dans les cas habituels, du fait que le monoxyde d'azote se dimérise en phase condensée. En particulier, il en résulte que la chaleur de condensation (4,0 kcal/mole) représente en réalité la somme de la chaleur de dimérisation (1,8 kcal/mole de NO) et de la chaleur de condensation proprement dite q_c (NO), soit 2,2 kcal/mole [([9]), ([10])].

La valeur anormalement faible de q_{st} en première marche nous incline à penser que celle-ci traduit la formation d'un état condensé bidimensionnel (partie verticale de la marche) dans lequel le monoxyde d'azote n'est pas dimérisé. Dans ces conditions, on devrait alors comparer q_{st} non pas à 4,0 mais à 2,2 kcal/mole.

Les valeurs relativement élevées atteintes par q_{st} dans la partie verticale de la deuxième marche (en même temps que l'entropie différentielle est à son niveau le plus bas) indiquent une adsorption suivie d'une dimérisation. La question qui se pose est de savoir si cette dimérisation n'intéresse que

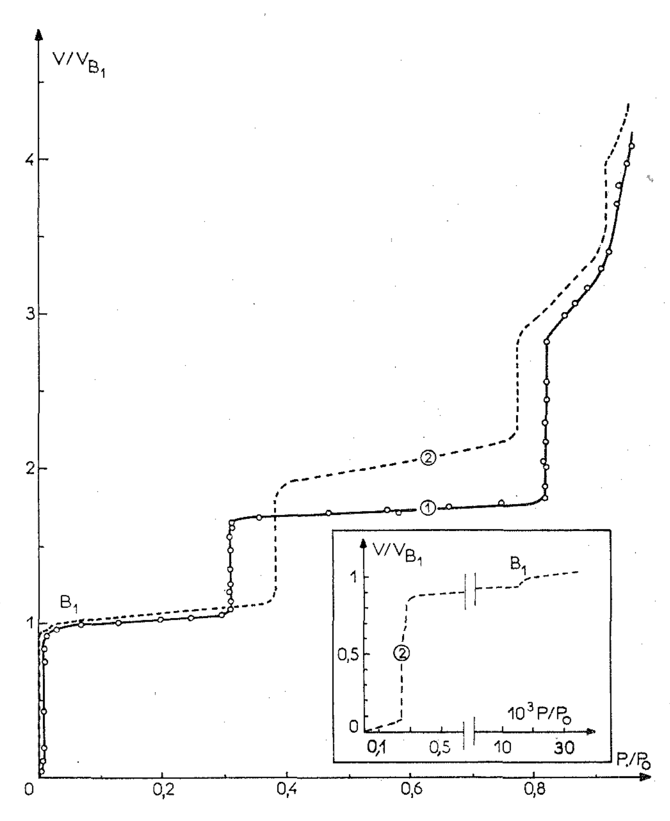


Fig. 1. — Isotherme d'adsorption à 77,3°K de monoxyde d'azote sur graphite (courbe 1) comparée à l'isotherme correspondante de krypton [courbe 2 d'après (7)] dont on donne le détail de la première marche en encart.

P/P_0 : rapport de la pression d'équilibre à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à 77,3°K ($P_0 = 1{,}73$ Torr pour le krypton, $P_0 = 7{,}1 . 10^{-2}$ Torr pour le monoxyde d'azote).

V/V_{B_1} : quantité adsorbée normée pour chaque isotherme au point B_1 sommet de la première marche.

les molécules adsorbées en deuxième couche, la première couche restant à l'état non dimérisé, ou si elle se produit avec la participation des molécules de la première couche. Nous tenterons de répondre à cette équestion ultérieurement en tirant parti des quantités adsorbées dans les différentes marches des isothermes.

Quoi qu'il en soit, nos résultats tendent à montrer que la dimérisation du monoxyde d'azote, pratiquement totale en phase volumique aux températures considérées, est initialement contrariée en phase adsorbée sur graphite. On peut penser que ce dernier impose aux molécules de s'adsorber

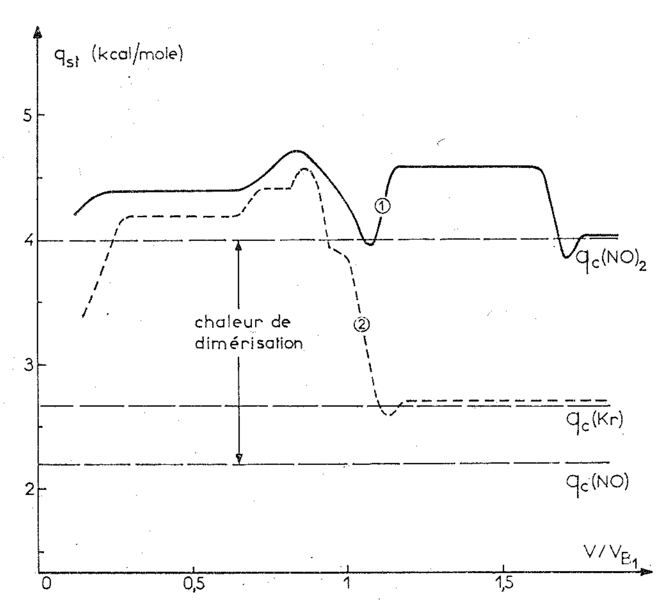


Fig. 2. — Variation, en fonction de V/V_{B_1} de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} du monoxyde d'azote (courbe 1) comparée à celle du krypton [courbe 2, d'après ([14])]. Ces courbes sont déduites de réseaux d'isothermes et correspondent à une température moyenne de 84°K.

dans des positions défavorables à l'établissement de dimères dont on sait par ailleurs qu'ils ont la forme d'un trapèze ([11]) (les atomes d'oxygène en constituant la grande base).

Détails expérimentaux. — Le graphite utilisé est un graphite exfolié d'aire spécifique voisine de 50 m²/g, obtenu par dissociation thermique à 1400°C, du composé d'insertion [graphite naturel-pentachlorure d'antimoine], et dont l'homogénéité de la surface a été montrée précédemment ([12]).

L'appareil d'adsorption et le cryostat sont analogues à ceux décrits dans des publications antérieures ([13]).

Le monoxyde d'azote, fourni par la Société « L'Air Liquide », contenait 1,5 % d'impuretés constituées essentiellement de NO_2, N_2O_3 et N_2, de sorte que nous avons dû procéder à une purification consistant tout d'abord en un piégeage de NO_2 et N_2O_3 à la température de la carboglace, ensuite en une série de distillations à la température de l'azote liquide. La pureté

du gaz ainsi obtenu a été vérifiée en comparant sa tension de vapeur saturante à différentes températures, aux données les plus récentes de la littérature [9].

(*) Séance du 15 novembre 1971.

[1] M. Matecki, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1970.
[2] H. Bizette et B. Tsaï, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 955; 204, 1937, p. 1870; 206, 1938, p. 1288;
[3] E. Lips, *Helv. Phys. Acta*, 4, II, 1935, p. 250.
[4] L. Abonnenc, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 986,
[5] Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1363.
[6] J. H. Singleton et G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1011.
[7] A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 286.
[8] Y. Larher, *Thèse*, Orsay, 1970.
[9] E. E. Hughes, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1531.
[10] A. L. Smith et H. L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4696.
[11] W. J. Dulmage, E. A. Meyers et W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 760.
[12] A. Thomy, M. Matecki et X. Duval, *Carbon.*, 9, 1971, p. 587.
[13] A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1966.
[14] A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1101.

Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., route de Vandœuvre, 54-Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CATALYSE. — *Propriétés catalytiques et structurales de masses cristallisées associant le sulfure de molybdène* MoS_2 *et le sulfure de cobalt* Co_9S_8. Note (*) de MM. **Germain Hagenbach** et **Bernard Delmon**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié des masses cristallisées associant intimement MoS_2 et Co_9S_8. Pour des teneurs en cobalt telles que Co/(Co + Mo) varie de 0 à 0,01, le paramètre *c* de MoS_2 et l'activité catalytique dans l'hydrogénation du cyclohexène en présence de soufre diminuent parallèlement. Une synergie catalytique se manifeste pour un rapport Co/(Co + Mo) voisin de 0,35. Pour cette composition, MoS_2 a retrouvé son paramètre normal.

Dans des publications récentes [(1), (2), (3)], nous avions présenté l'essentiel des résultats obtenus dans l'étude des masses amorphes, associant des sulfures de molybdène et de cobalt, préparées suivant une méthode originale. Nous avions réussi à montrer une corrélation entre un signal de RPE apparaissant au-dessous de 140°K, et les activités catalytiques dans diverses réactions d'hydrotraitement. L'étude ne pouvait cependant progresser, du fait du manque d'organisation cristalline des masses synthétisées.

Une nouvelle série d'échantillons a été préparée à partir des masses amorphes obtenues par macération du mélange des oxydes MoO_3 et Co_3O_4 dans le sulfure d'ammonium, suivant la procédure décrite précédemment [(1), (2)]. Pour cette préparation, les masses amorphes ont été soumises à un traitement thermique supplémentaire comprenant une montée en température, sous argon, de la température ambiante à 1000°C, d'une durée de 3 h, suivie du maintien à cette dernière température pendant 4 h. Le refroidissement était effectué, également sous argon, en 15 h.

Les catalyseurs ainsi obtenus sont actifs en hydrogénolyse du thiophène et en hydrogénation du cyclohexène. L'hydrogénation du cyclohexène sous pression (T = 300°C, $p = 30$ kg/cm^2, VVH = 4 h^{-1}) a été choisie pour mesurer leur activité. Le mélange réactionnel contenait 6 % (poids) de cyclohexène dans le *n*-heptane ; ce mélange était additionné de 575.10^{-6} de thiophène. Le rapport H_2 (CNTP)/hydrocarbure (liquide) était de 600.

L'activité catalytique évolue pendant les premières heures de la réaction : les valeurs indiquées seront celles obtenues lorsque le régime stable s'est établi. La figure 1 donne ces activités *rapportées à l'unité de surface* du catalyseur. c'est-à-dire les activités *intrinsèques* du catalyseur en régime. On constate que le maximum d'activité a lieu pour un rapport atomique Co/(Co + Mo) de 0,30-0,40, au lieu de 0,20-0,25 pour les masses amorphes. Il apparaît, d'autre part, un minimum d'activité pour des teneurs Co/(Co + Mo) de l'ordre de 0,01.

L'étude radiocristallographique ne fait apparaître que les phases MoS_2 (hexagonal), Co_9S_8 et $CoS_{1,035}$. La phase $CoS_{1,035}$, décrite par des auteurs russes ([4]), apparaît dans les catalyseurs caractérisés par un rapport Co/(Co + Mo) supérieur à 0,20, mais uniquement dans leur état initial. Après la mise en régime, le seul sulfure de cobalt détectable est Co_9S_8.

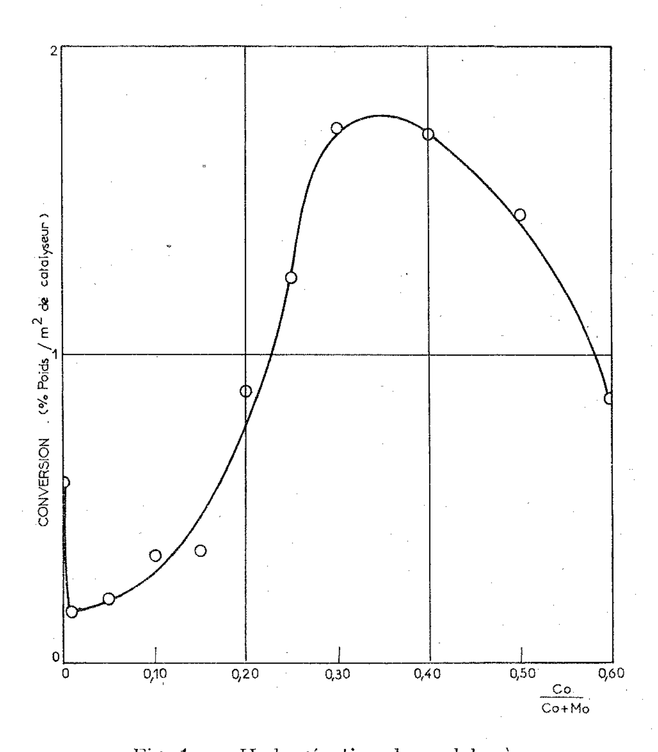


Fig. 1. — Hydrogénation du cyclohexène.

La mesure des paramètres cristallographiques de la phase hexagonale de MoS_2 présente au sein des catalyseurs a été effectuée à partir d'un film Debye-Scherrer. Dans tous les cas, l'échantillon analysé était mélangé à un étalon interne : l'alumine α spectroscopiquement pure. Le calcul précis des paramètres a pu être réalisé en utilisant un programme de calcul analogue à celui décrit par C. W. Burnham ([5]).

La figure 2 résume les résultats obtenus. Le paramètre *a* de la phase hexagonale de MoS_2 ne varie pas, aux erreurs expérimentales près. On constate, par contre, une variation complexe du paramètre *c*. Le parallélisme de cette dernière avec les variations de l'activité catalytique est assez frappant. Ces résultats suggèrent plusieurs conclusions.

L'adjonction à MoS_2 d'une faible quantité de Co_9S_8 provoque à la fois une chute de l'activité intrinsèque et une diminution du paramètre *c*. Les diffractogrammes indiquent en outre une augmentation de la cristallinité par rapport à MoS_2 pur et une modification de l'intensité relative des raies de diffraction. Ces résultats suggèrent que le cobalt s'introduit, au moins partiellement, dans le réseau de MoS_2. Ce MoS_2 serait alors moins actif que le MoS_2 pur.

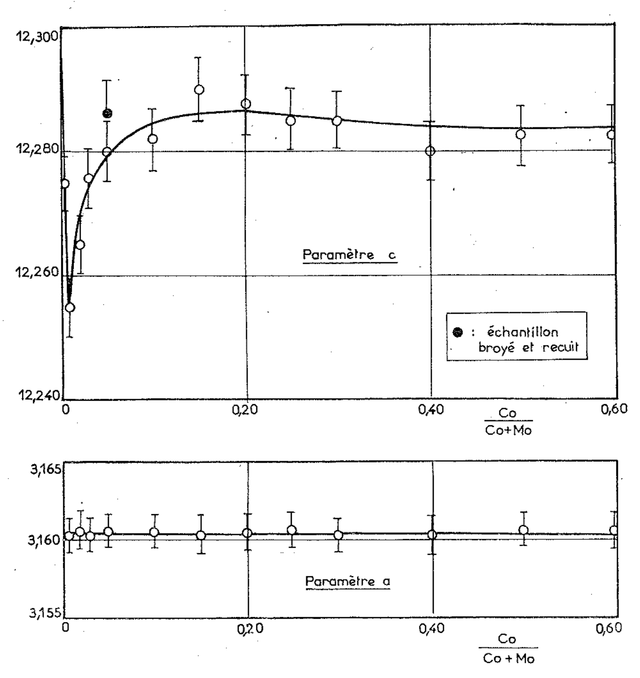


Fig. 2. — Variation des paramètres de la maille hexagonale de MoS_2 (Å).

Au-delà d'une teneur Co/(Co + Mo) de 0,01, le réseau hexagonal de MoS_2 reprend progressivement son paramètre initial. Une hypothèse serait que, pour ces proportions, la germination de la phase Co_9S_8 se fait aisément et que le cobalt contenu dans le réseau de MoS_2 peut se ségréguer. Après recuit d'un catalyseur de teneur Co/(Co + Mo) de 0,05, on constate d'ailleurs que le paramètre *c* de MoS_2 augmente (*fig.* 2), ce qui pourrait s'expliquer par le départ du cobalt que son réseau contenait. L'activité catalytique, toutefois, ne semble augmenter que très lentement au-delà de Co/(Co + Mo) = 0,01.

En ce qui concerne les effets observés pour les plus hautes teneurs en cobalt, le fait le plus important est le maximum d'activité qui se manifeste pour un rapport Co/(Co + Mo) compris entre 0,30 et 0,40. Le paramètre

de MoS_2 étant pratiquement constant au-dessus d'un rapport de 0,30, ce maximum ne peut guère être attribué qu'à une synergie entre MoS_2 et Co_9S_8.

On remarquera que le MoS_2 contenu dans les masses présentant le maximum d'activité a des paramètres cristallins pratiquement normaux. Il est toutefois mieux cristallisé que le MoS_2 pur. Ces faits, ajoutés à la synergie catalytique, suggèrent que les catalyseurs, bien que composés de deux phases bien individualisées et quasiment normales dans leurs propriétés massiques, se caractérisent par l'existence d'interactions superficielles puissantes entre les deux espèces.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 783.

(2) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Catalysis* (sous presse).

(3) G. Hagenbach, P. Menguy et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1224.

(4) V. G. Kuznetsov, M. A. Sokolova, K. K. Palkina et Z. V. Popova, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Neorgan. Materialy.*, 1, n° 5, 1965, p. 676-689.

(5) C. W. Burnham, *Lattice Constant Refinement*, (*Carnegie Inst. of Washington Year Book*, 61, 1962, p. 132-135).

Institut Français du Pétrole,
Division Recherche chimique de base,
1-4, *avenue de Bois-Préau,*
92-*Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine

et

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Catalyse,
92, *Kardinaal Mercierlaan,*
3030, *Heverlee, Belgique.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Oxydation interne des alliages argent-cuivre.* Note (*) de Mme **Annie Combe-Brun**, MM. **Jean Bernardini** et **Jean Cabane**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cinétique de l'oxydation interne des alliages dilués Ag-Cu a permis de mettre en évidence un état de préoxydation caractérisé par une dureté et une résistivité résiduelle très élevées, une dilatation du réseau et une prise de poids en oxygène supérieure à celle correspondant à la formation de l'oxyde CuO. Pour interpréter ce stade de préoxydation, nous avons envisagé la formation de complexes du type CuO_x résultant d'interactions entre atomes de cuivre en substitution et atomes d'oxygène en insertion.

Les alliages à base d'argent peuvent donner lieu au phénomène d'oxydation interne, c'est-à-dire à la précipitation, à l'intérieur de la matrice, de particules d'oxyde de l'élément d'addition. Des phénomènes apparemment

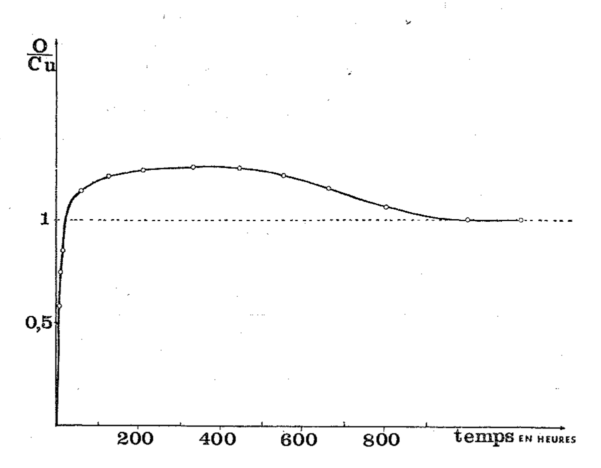


Fig. 1. — Variation du rapport O/Cu en fonction du temps pour un alliage Ag-Cu 0,29 % chauffé à 400°C à l'air.

plus complexes ont été observés pour les alliages les plus dilués. Nous en citerons deux :

1° un durcissement très important et une dilatation du réseau ont été mis en évidence dans le cas d'alliages à 1 % de magnésium ou 1 % d'aluminium chauffé à l'air (1);

2° une fixation en oxygène supérieure à celle qui correspondait à l'oxyde stoechiométrique a été signalée pour des alliages Ag-Al oxydés à 600°C (2), et pour la plupart des alliages oxydés au-dessous de 400°C [(3), (4)]. De plus, pour ces alliages dilués, il est souvent très difficile d'observer les particules d'oxyde.

Pour trouver une explication à ces phénomènes, nous avons fait une étude cinétique de l'oxydation interne d'alliages dilués (concentration en cuivre inférieure à 0,3 % en poids). Pour effectuer les mesures de prise de poids, de microdureté et de paramètre cristallin, nous avons utilisé des plaquettes monocristallines d'Ag-Cu élaborées à partir d'argent Johnson-Matthey de pureté 99,999 %. L'homogénéité de ces alliages a été vérifiée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

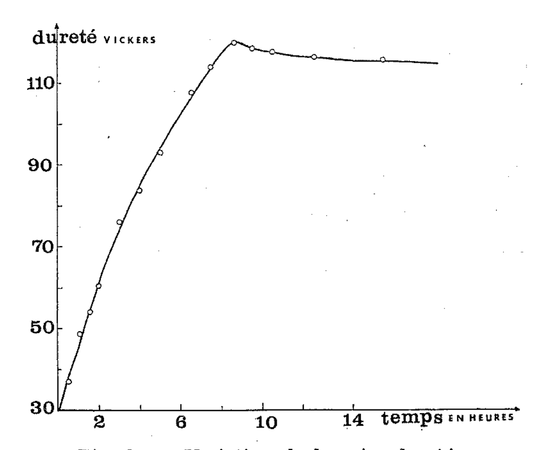


Fig. 2. — Variation de la microdureté en fonction du temps pour un alliage Ag-Cu 0,25 %, chauffé à 400°C à l'air.

Aux basses températures, les isothermes — prise de poids ou microdureté en fonction du temps — présentent un maximum comme le montrent les figures 1 et 2, relatives à des essais effectués à 400°C à l'air. Ainsi d'après la figure 1, le maximum de prise de poids correspond au rapport O/Cu = 1,25; l'excédent d'oxygène s'élimine ensuite très lentement. Sur la figure 2, la microdureté croît de 30 à 120° Vickers et diminue ensuite progressivement. Les mesures de paramètre cristallin effectuées sur des alliages dilués révèlent une dilatation du réseau. Par exemple, le paramètre de l'alliage à 0,20 % est de 4,080 Å; il atteint une valeur maximale de 4,092 Å après oxydation à 400°C et diminue jusqu'à une valeur proche de sa valeur initiale.

Pour des températures plus élevées, les maximums sont de plus en plus difficiles à mettre en évidence. Il semble donc qu'ils correspondent à un état de préoxydation. Cet état serait caractérisé par une dureté très élevée, une dilatation du réseau et une absorption d'oxygène supérieure à celle nécessaire à la formation de l'oxyde. Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour les alliages signalés ci-dessus, il est probable qu'il existe pour tous les alliages à base d'argent un état de préoxydation caractérisé par les mêmes propriétés.

Nous avons également effectué des mesures de résistivité résiduelle sur des fils polycristallins à 0,11 et 0,046 % maintenus sous atmosphère oxydante. Nous avons reporté sur la figure 3, l'accroissement de résistivité $\Delta\rho/\rho$ en fonction du temps à 300°C. Pour les deux alliages, la courbe présente un palier. Il est vraisemblable qu'à 300°C, on obtient uniquement le stade de préoxydation. Il faut chauffer à 400 et 450°C pour obtenir une diminution

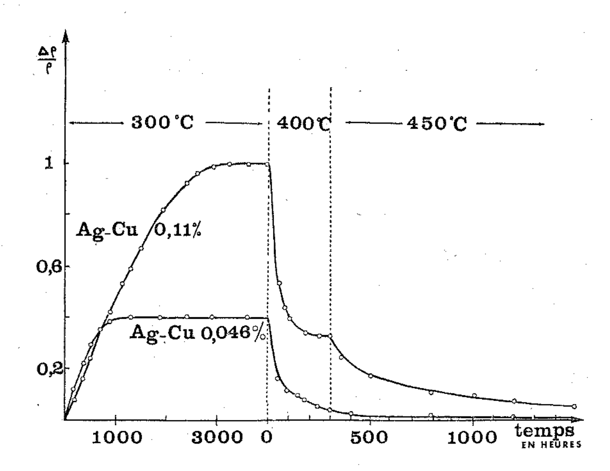


Fig. 3. — Variation du rapport de résistivité $\Delta\rho/\rho$ en fonction du temps pour les alliages Ag-Cu 0,11 et 0,046 % après oxydation à 300°C, puis à 400 et 450°C à l'air.

de la résistivité accompagnant la précipitation de CuO. Nous avons calculé la résistivité résiduelle :

1° *Avant oxydation :* 0,14 $\mu\Omega$-cm/atome % de cuivre.

2° *Après oxydation à* 300°C : 2 $\mu\Omega$-cm/atome % de cuivre. Cet accroissement considérable de la résistivité résiduelle montre que les atomes d'oxygène sont très dispersés dans la matrice.

Lors d'une étude par frottement interne de l'alliage Ag-Cu oxydé à 300°C, Swartz ([5]) a conclu à l'existence possible de petits amas CuO_x. Pour interpréter nos résultats, l'hypothèse la plus simple que l'on puisse formuler est la formation de défauts complexes, CuO_x, résultant d'interactions entre les atomes de cuivre en substitution et les atomes d'oxygène en insertion. Si l'on essaie de généraliser ces faits à d'autres alliages, il est probable que la température au-dessous de laquelle le phénomène peut-être observé, dépend de la nature du soluté. Ainsi, pour de fortes interactions soluté-oxygène (cas de l'aluminium et du magnésium), cette température est très élevée, alors que pour de plus faibles interactions

(cas du cuivre), elle est nettement plus basse. D'autre part, on peut supposer qu'il existe un domaine de température où ces défauts complexes sont thermodynamiquement stables. C'est ce que nous essayons actuellement de vérifier. L'existence de ces défauts pourrait expliquer l'accroissement de solubilité de l'oxygène dans les métaux en présence d'impuretés sans précipitation apparente d'oxydes.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) J. L. MEIJERING, *Pittsburgh. Intern. Conf. on surface reactions*, 1948, p. 101.

(2) P. R. SWANN, S. WEISMANN et DOROTHY F. WRIEDT, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1306.

(3) H. H. PODGURSKI et F. N. DAVIS, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 731.

(4) R. LACROIX, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 63, nos 7-8, 1966, p. 693.

(5) J. C. SWARTZ, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2065.

Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
Laboratoire de Métallurgie,
13-*Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

MÉTALLURGIE. — *Mécanisme de la précipitation cellulaire dans un alliage* Ni-Cr-Nb-Co *trempé de* 1150°C *dans l'eau à* 20°C *puis revenu à* 700°C. Note (*) de MM. **Jean-Paul Houvion** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié au microscope électronique la germination et le développement des cellules au cours de la précipitation dans un alliage Ni-Cr-Nb-Co. On propose un mécanisme de formation des cellules.

Notre étude se limite à un alliage à 65 at. % Ni, 15 at. % Cr, 10 at. % Nb et 10 at. % Co.

L'observation au microscope électronique prouve que la précipitation s'effectue dès les premiers stades du revenu. Un précipité métastable apparaît d'abord sous forme de petites plaquettes longues de 400 Å environ et d'épaisseur 20 Å, orientées suivant les trois directions cristallographiques $[100]_m$. La structure du précipité métastable Ni_3Nb est identique à celle observée dans l'alliage Ni-Cr-Nb [1].

Si on prolonge le revenu, ces précipités disparaissent par redissolution progressive au profit d'un précipité orthorhombique. Cette transformation apparaît après un revenu de 8 h et se fait par précipitation cellulaire. La germination des précipités orthorhombiques s'effectue essentiellement au joint de grain et est précédée d'un phénomène de redissolution du précipité métastable qui conduit localement à un degré de sursaturation important de la matrice. Les germes se développent temporairement et de façon très limitée dans un seul grain. Le germe du précipité orthorhombique présente avec le grain α_1 dans lequel il se développe initialement les relations d'orientation suivantes :

$$[100]_{po}//[110]_m \quad \text{et} \quad (010)_{po}//(111)_m,$$

ce qui signifie que les plans denses du germe qui ont la même configuration que les plans denses (111) de la matrice sont parallèles à ceux-ci.

L'interface précipité orthorhombique-matrice (grain α_1) est du type $(010)_{po}//(111)_m$; il est semi-cohérent [1].

L'énergie d'interface ($\alpha_1 - \beta$) du germe β avec le grain α_1 est donc faible. Par conséquent, cette interface est peu mobile, il s'en suit que la croissance de ce germe se fera dans le grain voisin α_2 avec lequel il ne possède pas ces relations d'orientation et donc ce type d'interface. Il se crée alors une nouvelle énergie d'interface ($\alpha_2 - \beta$). Il existe une différence d'énergie entre les plans du germe situés dans le grain α_1 et ceux situés dans le grain α_2. Cette différence d'énergie d'interface provoque des forces qui tendent à remplacer l'interface de haute énergie (α_2, β) en

une interface de faible énergie (α_1, β). Le processus s'effectue par un déplacement du joint de grain dans le grain α_2 (schéma C). Ce mouvement se stabilise lorsque la différence d'énergie s'annule, c'est-à-dire lorsque les relations d'orientation $(100)_{po}//(\bar{1}10)_m$ et $[010]_{po}//[111]_m$ du germe croissant avec le grain α_2 sont de nouveau réalisées. Cette condition est satisfaite

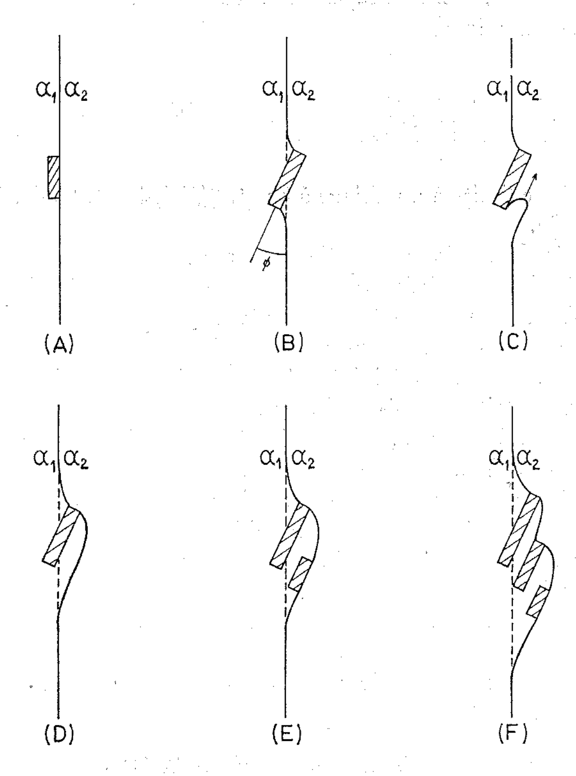


schéma de formation d'une cellule.

lorsque le joint de grain vient se placer parallèlement aux plans {111} du grain α_1. Ce processus correspond en fait à une véritable recristallisation de la matrice.

L'existence de plusieurs lamelles à l'intérieur d'une cellule est liée à la croissance d'un germe et à la migration du joint de grain. La formation d'un germe est retardée par la nécessité de déformer le joint de grain d'un angle φ [2] (schéma B). Nous avons remarqué que lorsque la désorientation du joint est faible, donc l'énergie du joint est petite, celui-ci se déplace lentement; par contre, si l'alliage est écroui, le joint se déplace plus rapidement même dans le cas de joint à faible désorientation car l'écrouissage augmente

la force motrice de recristallisation. Lorsque le joint de grain s'est stabilisé parallèlement au plan $(111)_m$ au voisinage du précipité (schéma D), la germination d'une autre lamelle peut se faire. Cette germination requiert donc moins d'énergie puisqu'elle ne nécessite plus la déformation du joint de grain. Le nouveau germe est parallèle au premier et présente les mêmes relations d'orientation avec la matrice (schémas E-F.)

Ce mécanisme de précipitation cellulaire est particulièrement bien démontré par l'étude des relations d'orientation entre la matrice du grain α_1 et celle de la cellule. Les diagrammes de diffraction effectués sur le grain α_1 et la cellule correspondent à une seule coupe de la matrice. Les images en fond noir obtenues avec une seule tache de diffraction montrent qu'elle correspond bien à la fois à la matrice du grain α_1 et à celle de la cellule, concrétisant ainsi la migration du joint de grain. Des images identiques sont obtenues avec toutes les taches de diffraction de la matrice α_1.

Remarquons que le long d'un même joint de grain, un germe peut être en relation d'orientation avec le grain α_1 et un autre en relation d'orientation avec le grain α_2. Il se développe donc deux cellules de part et d'autre du joint de grain, l'une (cellule A) dans le grain α_2, l'autre (celulle B) dans le grain α_1. Lorsque ces cellules se sont totalement développées, leurs matrices ont entre elles les mêmes relations d'orientation que les grains α_1 et α_2, mais elles sont inversées par rapport au joint du grain.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) A. Royer, *Thèse*, Nancy, octobre 1970.
(2) K. U. Tu et D. Turnbull, *Acta Metallurgica*, février 1967, p. 369 et août 1967, p. 1317

Laboratoire de métallurgie,
Groupe Génie métallurgique,
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Étude de l'activité du carbone et de sa limite de solubilité à* 750°C *sur des fers de différentes origines.* Note (*)

de MM. **Jean-Pierre Peyrade**, **Jean Garigue** et **Jacques Degauque**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des éprouvettes de fer de différentes origines sont carburées dans une atmosphère méthane-hydrogène à une température de 750°C. Les résultats obtenus permettent de comparer les coefficients d'activité et les limites de solubilité du carbone dans la ferrite à cette température. La limite de solubilité du carbone à 750°C déterminée est plus faible pour un fer de bonne pureté que celle généralement admise.

L'activité du carbone dans le fer α et sa limite de solubilité ont été déterminées par divers auteurs à 750°C. Ainsi pour cette dernière, R. P. Smith [(1), (2)] obtient $240\text{-}200.10^{-6}$; Stanley (3) 170.10^{-6} Schürmann, Schmidt et Tillmann (4), 280.10^{-6} ; Mogutnov Tomilin Shvartzman (5), 320.10^{-6}. Étant donné la dispersion de ces résultats il nous a paru intéressant de reprendre ces mesures sur différents fers de pureté bien connue à l'aide d'une installation de carburation sous mélange méthane-hydrogène (6). Pour déterminer l'activité du carbone dans le fer α et sa limite de solubilité, nous étudions les équilibres fer α, carbone, méthane, hydrogène. L'éprouvette de fer est placée dans une atmosphère méthane-hydrogène de composition connue à une température donnée. Après équilibre, nous mesurons la concentration en carbone de l'échantillon.

Nous utilisons des éprouvettes de fer d'origine différente dont l'analyse et la provenance sont données dans le tableau I.

Ces éprouvettes sont obtenues, après laminage à froid d'un barreau, en feuillard de 0,7 mm d'épaisseur. Elles sont taillées en plaquettes de $0{,}5 \times 10 \times 80$ mm puis polies jusqu'à l'alumine 3 h. Elles subissent ensuite un recuit de 24 h à 750°C sous hydrogène sec.

Les traitements de carburation sont réalisés dans un tube laboratoire alimenté en méthane et en hydrogène au travers d'une grille de purification, de régulation et de mesure de débits gazeux (6).

Nous opérons simultanément sur un lot de cinq éprouvettes représentant les diverses nuances pendant une durée de 12 h à la température de 750°C, sous des pressions partielles de méthane et d'hydrogène fixées. Nous avons bien vérifié que ce temps était dans tous les cas supérieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La concentration en carbone de l'éprouvette est mesurée (7) par combustion de l'échantillon sous oxygène et analyse du gaz carbonique produit par chromatographie en phase gazeuse (8).

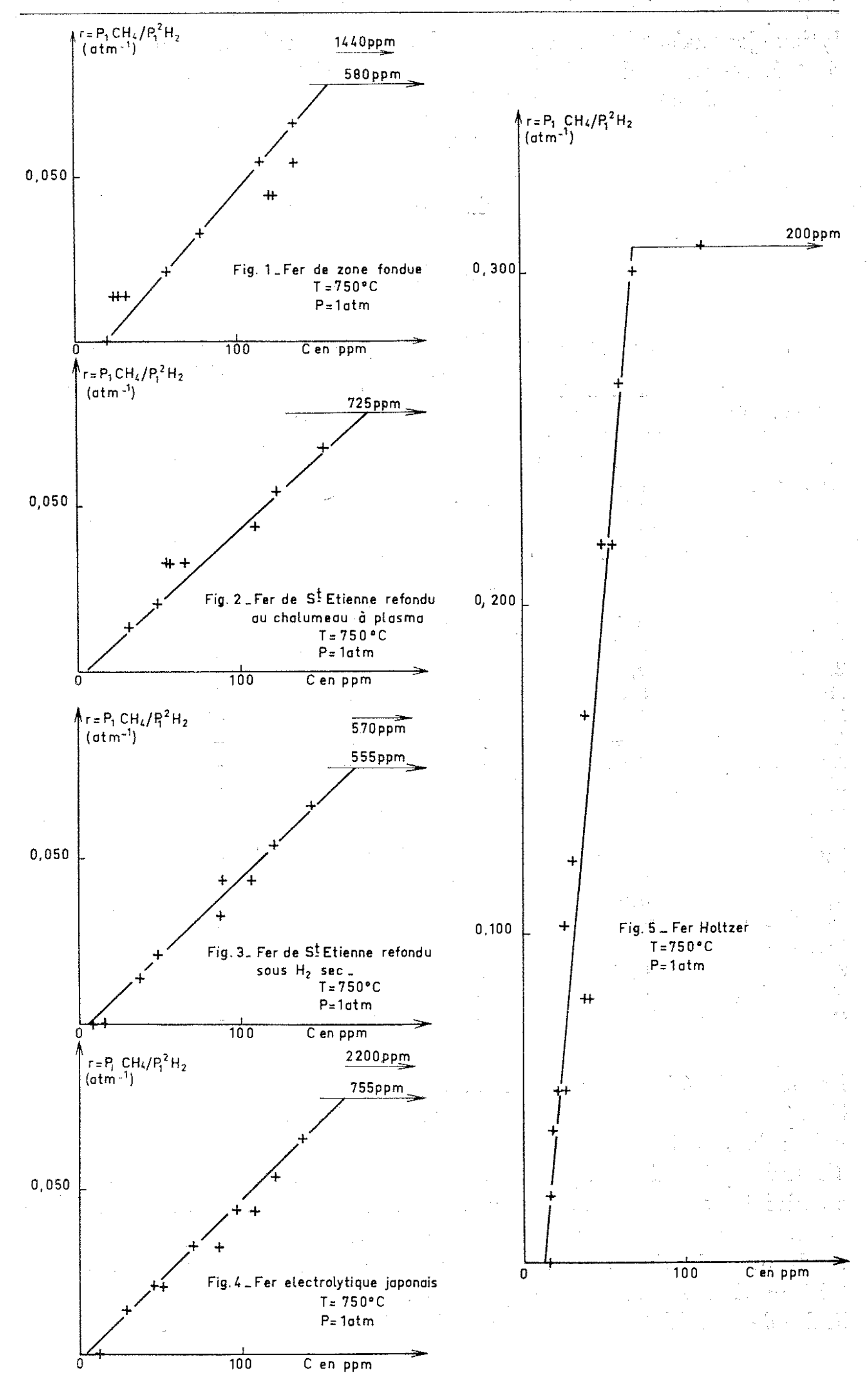
Les résultats obtenus sur les fers de zone fondue, Saint-Étienne refondu au chalumeau à plasma, Saint-Étienne refondu sous hydrogène, électro-

lytique japonais, holtzer sont respectivement reportés sur les figures 1, 2, 3, 4 et 5. L'examen des courbes montre qu'il existe dans notre installation une limite de décarburation du fer sous hydrogène sec, ce qui a déjà été observé notamment par R. P. Smith [1] et J. Bigot [9]. Des mesures de

TABLEAU I

Impuretés	Fer de zone fondue C. E. C. M. (Vitry)	Éponge de fer Saint-Étienne [11]: Refondue au chalumeau à plasma [10] analysé avant fusion	Éponge de fer Saint-Étienne [11]: Refondue sous H_2	Fer électrolytique japonais analysé avant fusion	Fer holtzer
Ni	≦0,09 .10^{-6}	<1.10^{-6}	< 1 .10^{-6}	240 .10^{-6}	1000.10^{-6}
Cu	0,4 »	<1 »	1,4 »	7 »	400 »
Co	≦0,01 »	<1 »	< 1 »	90 »	–
As	≦0,001 »	–	< 1 »	1,3 »	380 »
Sb	0,0012 »	–	< 1 »	–	–
Au	≦0,0001 »	<1 »	< 1 »	–	–
Mo	0,061 »	–	< 1 »	41 »	60 »
Al	0,5 »	≦1 »	< 1 »	<3 »	50 »
W	0,002 »	–	< 1 »	–	–
Zr	≦0,01 »	–	< 1 »	–	–
Mn	0,002 »	<1 »	< 1 »	100 »	350 »
Zn	≦0,01 »	– »	< 1 »	–	–
Ga	–	–	2,7 »	–	–
Alcalins	0,02 »	–	–	–	–
Si	–	Non dosé	<50 »	–	300 »
Cr	0,35 »	<1.10^{-6}	< 1 »	74 »	400 »
Se	≦0,05 »	–	< 1 »	–	–
Hg	<0,05 »	–	< 1 »	–	–
P	0,8 »	<1 »	< 2 »	40 »	50 »
Ag	≦0,02 »	–	< 1 »	–	–
Alcalino-terreux	≦0,1 »	–	–	–	–
Terres rares	≦0,005 »	–	–	–	–
S	0,15 »	<2 »	< 2 »	35 »	180 »
N	10 »	–	–	–	60 »
O	13 »	–	<15 »	–	390 »

frottement intérieur faites au maximum du pic de Snoek ont bien confirmé la présence de carbone dans les éprouvettes ainsi décarburées. De plus, on voit qu'à 750°C les solutions de carbone dans le fer α ont un coefficient d'activité qui ne dépend pas de la concentration en carbone. Ces coefficients d'activité sont voisins pour les quatre nuances de fer : zone fondue, Saint-Étienne refondu sous hydrogène et au chalumeau à plasma, électrolytique tandis que celui du fer holtzer a une valeur quatre fois plus grande. Dans le tableau II nous avons regroupé les domaines dans lesquels se situe la limite de solubilité du carbone dans les différents fers étudiés.


r = P1 CH4/P1² H2
(atm⁻¹)
1440ppm
580ppm
0,050
0
100
C en ppm
Fig. 1 _ Fer de zone fondue
T = 750°C
P = 1atm
r = P1 CH4/P1² H2
(atm⁻¹)
725ppm
0,050
Fig. 2 _ Fer de St Etienne refondu
au chalumeau à plasma
T = 750°C
P = 1atm
0
100
C en ppm
r = P1 CH4/P1² H2
(atm⁻¹)
570ppm
555ppm
0,050
Fig. 3 _ Fer de St Etienne refondu
sous H2 sec _
T = 750°C
P = 1atm
0
100
C en ppm
r = P1 CH4/P1² H2
(atm⁻¹)
2200ppm
755ppm
0,050
Fig. 4 _ Fer electrolytique japonais
T = 750°C
P = 1atm
0
100
C en ppm
r = P1 CH4/P1² H2
(atm⁻¹)
200ppm
0,300
0,200
0,100
Fig. 5 _ Fer Holtzer
T = 750°C
P = 1atm
0
100
C en ppm

Ce tableau montre que la limite de solubilité du carbone dans le fer élaboré au chalumeau à plasma est supérieure à celle du fer électrolytique et à celle du fer de zone fondue. Pour le fer holtzer celle-ci a une valeur beaucoup plus faible, voisine de 70.10^{-6}.

TABLEAU II

Origine des fers	Limite inférieure	Limite supérieure
Zone fondue	135.10^{-6}	155.10^{-6}
Électrolytique	135 »	160 »
Saint-Étienne refondu au chalumeau à plasma	155 »	180 »
Saint-Étienne refondu sous hydrogène	145 »	170 »
Holtzer	70.10^{-6}	

Ces résultats, obtenus sur des échantillons d'origine différente et carburés dans des conditions expérimentales identiques, donnent dans tous les cas des limites de solubilité plus faibles que celles citées précédemment. Ils confirment l'intérêt qu'il y aurait à préciser le rôle joué par les différents oligoéléments sur les coefficients d'activité et la limite de solubilité du carbone dans le fer α.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1163.
(2) R. P. Smith, *Trans. Met. Soc. of A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 105.
(3) J. K. Stanley, *Trans. A. I. M. E.*, 85, 1949, p. 752.
(4) Schurmann, Schmidt et Tillmann, *H. Giesserei Tech. Wiss. Beih*, 16, 1964, p. 91.
(5) Mogutnov, Tomilin et Shvartzman, *Fiz. Metal. Metalloved*, 26, 1968, p. 313.
(6) J. P. Peyrade, *Thèse 3e cycle*, Toulouse, 1971, n° 1076.
(7) Ces mesures ont été réalisées au Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine.
(8) J. C. Durand, T. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.
(9) J. Bigot, Communication privée, Vitry, 1971.
(10) B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.
(11) J. M. Duranseaud, F. Gayte, G. Odin et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469.

Laboratoire de Physique des Solides associé au C. N. R. S., Université Paul Sabatier et I. N. S. A. T., avenue de Rangueil, 31-Toulouse, Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles phases* $A_2BSi_3O_9$ *et* $A_2BGe_3O_9$ *de type Wadéite ou de structure apparentée.* Note (*) de MM. **Jacques Choisnet**, **Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dix nouvelles phases de formule générale $A_2BM_3O_9$ ont été synthétisées : les silicates $A_2BSi_3O_9$ (A = K, Rb ; B = Ti, Sn) de type wadéite et les germanates $A_2BGe_3O_9$ (A = K, Rb, Tl ; B = Ti, Sn) de type tétragermanate $A_2Ge_4O_9$ apparentés à la wadéite. L'étude des composés $K_2TiGe_{3-x}Si_xO_9$ fait apparaître deux domaines, de type tétragermanate $K_2Ge_4O_9$ ($0 \leq x \leq 0{,}83_3$) et de type wadéite ($1{,}33_3 \leq x \leq 3$) respectivement. Les paramètres de la maille hexagonale de ces différents composés ont été déterminés à partir des diffractogrammes.

Au cours de nos précédentes études [(1), (2), (3)] des réactions de substitution dans les silicates et germanates, nous avons réalisé la synthèse et étudié les propriétés structurales de nouvelles bénitoïtes ABM_3O_9 (A = K, Rb, Tl, Ba ; B = Ta, Nb, Ti, Sn ; M = Si, Ge). Les résultats obtenus nous ont conduits à discuter l'influence de la nature des éléments A, B, M sur l'évolution structurale de ces composés et sur les stabilités relatives des bénitoïtes et des tétragermanates AGe_4O_9 dont la structure est apparentée à celle de la bénitoïte. La wadéite, composé naturel de formule $K_2ZrSi_3O_9$, présente comme la bénitoïte $BaTiSi_3O_9$ une structure (4) constituée d'anneaux (Si_3O_9) répartis en couches parallèles et liés entre eux par des octaèdres ZrO_6. Elle en diffère cependant, notamment par la position des éléments d'insertion (potassium). A notre connaissance, aucun silicate de type wadéite n'a été synthétisé jusqu'à maintenant. Par contre, différents auteurs [(5), (6), (7)] ont synthétisé et étudié une famille de germanates de formule générale $A_2Ge_4O_9$ (A = Na, K, Rb, Tl, Ag) dont la structure est vraisemblablement apparentée à celle de la wadéite $\left(a \simeq a_{\text{wadéite}} \cdot \sqrt{3};\ c \simeq c_{\text{wadéite}}\right)$. Nous exposons ici les résultats relatifs à la synthèse et à l'étude structurale de nouveaux silicates et germanates de formule $A_2BM_3O_9$ (M = Si, Ge) dans lesquels l'élément A est un élément monovalent de grande taille (K, Rb, Tl) et l'élément B est un élément prenant facilement la coordinence octaédrique (Sn, Ti).

Les différents composés ont été obtenus par réaction à l'état solide entre les oxydes BO_2 (B = Ti ou Sn), MO_2 (M = Si ou Ge) et les carbonates A_2CO_3 (A = K, Rb, Tl) à 550°C, puis à des températures comprises entre 800 et 1200°C suivant la nature des éléments A, B et M (*voir* tableau I).

Dans ces conditions dix nouvelles phases ont été isolées : les silicates $A_2BSi_3O_9$ (A = K, Rb ; B = Ti, Sn) et les germanates $A_2BGe_3O_9$ (A = K, Rb, Tl ; B = Ti, Sn).

L'examen des diffractogrammes de ces composés met en évidence la différence de comportement du silicium et du germanium. L'isotypie des silicates $A_2BSi_3O_9$ avec la wadéite a permis d'indexer leurs diffractogrammes

TABLEAU I

Les composés $A_2BSi_3O_9$ *et* $A_2BGe_3O_9$

Formules	Températures de préparation (°C)	Paramètres de la maille hexagonale (Å)	Structure
$K_2TiGe_3O_9$	840	$a = 11,91_6$; $c = 10,01_8$	Type $K_2Ge_4O_9$; $a = 11,82_7$ Å ; $c = 9,79_1$ Å
$Rb_2TiGe_3O_9$	850	$a = 12,19_5$; $c = 10,14_8$	
$Tl_2TiGe_3O_9$	830	$a = 12,10_7$; $c = 10,26_7$	
$K_2SnGe_3O_9$	1060	$a = 12,08_2$; $c = 10,18_1$	
$Rb_2SnGe_3O_9$	1100	$a = 12,30_5$; $c = 10,20_5$	
$Tl_2SnGe_3O_9$	1000	$a = 12,35_1$; $c = 10,13_4$	
$K_2TiSi_3O_9$	900	$a = 6,77_4$; $c = 6,92_2$	Type wadéïte $K_2ZrSi_3O_9$; $a = 6,89_3$ Å ; $c = 10,17_2$ Å
$Rb_2TiSi_3O_9$	980	$a = 6,89_6$; $c = 9,94_3$	
$K_2SnSi_3O_9$	1150	$a = 6,86_0$; $c = 10,01_2$	
$Rb_2SnSi_3O_9$	1200	$a = 6,94_3$; $c = 10,04_0$	

dans le système hexagonal (voir *fig.*) avec des paramètres voisins de cette dernière. Par contre, les germanates $A_2BGe_3O_9$ sont isotypes des tétragermanates $A_2Ge_4O_9$. Les diffractogrammes de ces derniers, bien que très voisins des wadéïtes, présentent en effet une série de raies supplémentaires qui ont été indexées dans une maille hexagonale de paramètres : $a \simeq a_{\text{wadéïte}} \cdot \sqrt{3}$; $c \simeq c_{\text{wadéïte}}$.

Le tableau I qui résume les résultats obtenus, montre que les paramètres a et c de la maille hexagonale augmentent lorsque la taille de l'élément A (K, Rb, Tl) ou de l'élément B (Ti, Sn) augmente.

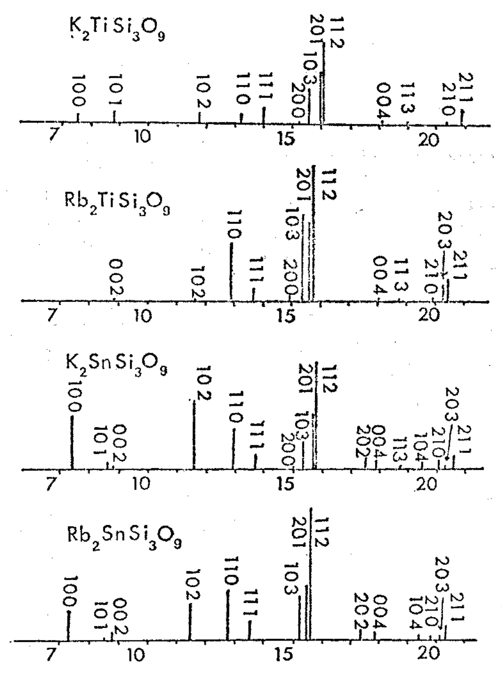
La différence de comportement du silicium et du germanium dans ces composés nous a conduits à étudier le remplacement du germanium par le silicium dans les germanates $A_2BGe_3O_9$. Cette étude effectuée dans le cas du composé $K_2TiGe_3O_9$ a permis de mettre en évidence deux domaines monophasés $K_2TiGe_{3-x}Si_xO_9$ séparés par un domaine biphasé :

Domaine I : monophasé, type $A_2Ge_4O_9$ pour $0 \leq x \leq 0,83_3$;

Domaine II : monophasé, type wadéïte pour $1,33_3 \leq x \leq 3$;

Domaine III : biphasé, $K_2TiGe_{2,16_6}Si_{0,83_3}O_9 + K_2TiGe_{1,66_6}Si_{1,33_3}O_9$ pour $0,83_3 < x < 1,33_3$.

L'isotypie des composés (I), riches en germanium avec les tétragermanates $A_2Ge_4O_9$ a permis d'indexer leurs diffractogrammes dans le système hexagonal avec comme paramètres : $a \simeq a_{\text{wadéite}} \cdot \sqrt{3}$; $c \simeq c_{\text{wadéite}}$.



Spectres de diffraction X des composés $A_2BSi_3O_9$.

De la même façon, les diffractogrammes des composés (II) ont été indexés par isotypie avec la wadéite dans le système hexagonal avec des paramètres voisins de cette dernière. L'examen du tableau II montre, que pour

TABLEAU II

Les composés $K_2TiGe_{3-x}Si_xO_9$

x	Paramètres de la maille hexagonale		Structure
0	$a = 11,91_6$ Å,	$c = 10,01_8$ Å	(I) Type $K_2Ge_4O_9$
0,50	$a = 11,91_0$	$c = 9,98_8$	
$0,83_3$	$a = 11,90_8$	$c = 9,95_2$	
$1,33_3$	$a = 6,85_7$ Å,	$c = 10,09_9$ Å	(II) Type wadéite $K_2ZrSi_3O_9$
1,50	$a = 6,83_7$	$c = 10,06_0$	
2,00	$a = 6,81_3$	$c = 10,02_5$	
3,00	$a = 6,77_4$	$c = 9,92_2$	

chaque domaine (I) et (II), les paramètres a et c de la maille hexagonale décroissent lorsque x augmente; ce résultat est en accord avec le remplacement du germanium par le silicium de plus petite taille. Par contre, le passage de la structure tétragermanate (I) à la structure wadéïte (II) se traduit par une discontinuité dans la variation du paramètre c. Une étude structurale, actuellement en cours, des silicates et germanates obtenus devrait permettre de préciser la nature de la transition structure wadéïte structure tétragermanate.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) J. Choisnet, A. Deschanvres et B. Raveau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1003.

(2) J. Choisnet, A. Deschanvres et B. Raveau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1308.

(3) J. Choisnet, A. Deschanvres et B. Raveau, *J. Solid. State Chem.*, 4/2 (à paraître).

(4) D. E. Henshaw, *Mineral. Magazine*, 30, 1955, p. 585.

(5) A. Wittmann, *Fortschr. Miner.*, 43-2, 1966, p. 230.

(6) J. H. Jolly et R. L. Myklebust, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 460.

(7) B. Monnaye et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1581.

Groupe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
U. E. R. Sciences,
esplanade de la Paix,
14-Caen,
Calvados.

CRISTALLOCHIMIE. — *Affinement de la structure du permanganate de baryum* Ba $(MnO_4)_2$. Note (*) de MM. **Antoine Hardy** et **Bernard Fourre**, transmise par M. Jean Wyart.

Ba $(MnO_4)_2$ appartient au groupe d'espace D_{2h}^{24}, F *ddd* avec $a = 14{,}749$ Å, $b = 11{,}896$ Å, $c = 7{,}414$ Å et $Z = 8$. Après correction d'absorption, la structure déterminée par la méthode de l'atome lourd a été affinée tridimensionnellement par un algorithme à simplexe conduisant à $R = 0{,}17$; elle est constituée de motifs Ba $(MnO_4)_2$ parallèles à la direction [010].

A partir d'une étude réalisée sur monocristaux et qui tient compte des phénomènes d'absorption, l'affinement de la structure du permanganate de baryum vient compléter la détermination structurale que nous avions faite sur des mesures d'intensité de spectres de poudre Debye-Scherrer [1].

Les cristaux de Ba $(MnO_4)_2$ qui appartiennent au système orthorhombique ont des dimensions qui peuvent atteindre plusieurs millimètres; ils sont très absorbants du fait de la présence de l'atome lourd baryum. Ils se présentent sous une forme bipyramidale; aussi avons-nous usiné les monocristaux afin d'obtenir un cylindre ayant un diamètre de l'ordre de 0,4 mm en nous inspirant de la technique de F. Barbieri et J. Durand [2]. Cela nous a permis de calculer facilement les corrections d'absorption dans les phénomènes de diffraction.

Les valeurs des paramètres de la maille ont été déterminées à partir des diagrammes de cristal tournant après avoir introduit les corrections d'absorption de A. J. Bradley et A. H. Jay [3] relatives à la position des taches de diffraction. Les valeurs ont été affinées au moyen du programme SPSRM 379 [4], nous avons obtenu :

$$a = 14{,}749 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$b = 11{,}896 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$c = 7{,}414 \pm 0{,}002 \text{ Å};$$

la masse spécifique ($\rho = 3{,}78$ g/cm^3) comparée à celle calculée avec huit groupements formulaires ($\rho_x = 3{,}83$ g/cm^3) entraîne $Z = 8$.

Les règles d'existence des raies de diffraction, $h + k = 2n$ et $k + l = 2n$ pour les plans (hkl) et $k + l = 4n$ pour les plans $(0kl)$, $h + k = 4n$ pour les plans $(hk0)$ et $h + l = 4n$ pour les plans $(h0l)$, relevées sur des rétigrammes conduisent au groupe spatial D_{2h}^{24} ou F *ddd*.

Les intensités des réflexions (hkl) ont été recueillies par voie photographique sur des rétigrammes de Rimsky réalisés en utilisant la méthode dite « à cône constant » avec intégration. Les valeurs relatives de ces intensités ont été obtenues à l'aide d'une échelle étalon. Sur 1040 taches

TABLEAU I

Coordonnées et coefficients Debye et Waller.

		x	$10^3 \sigma_x$	y	$10^3 \sigma_y$	z	$10^3 \sigma_z$	B (Å²)	$10^2 \sigma_B$ (Å²)
Ba..........	(8 *a*)	0,125	–	0,125	–	0,125	–	0,50	7
Mn..........	(16 *f*)	0,125	–	0,427	1	0,125	–	1,88	19
O_I..........	(32 *h*)	0,156	9	0,252	18	0,474	29	3,00	300
O_{II}..........	(32 *h*)	0,283	9	0,667	14	0,429	28	3,00	300

indépendantes possibles observables, 516 ont été dépouillées. Les intensités observées ont été d'abord corrigées de l'absorption en appliquant les conclusions de W. L. Bond [5] sur les corrections d'absorption relatives aux cristaux taillés sous forme géométrique simple. Ensuite la correction du facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée, nous avons négligé les corrections d'extinction secondaire. Les facteurs de diffusion utilisés pour l'ion Ba^{2+} sont ceux calculés par D. T. Cromer et J. T. Waber [6]. Ceux de l'ion Mn^{7+} ont été obtenus par extrapolation à partir des valeurs calculées pour les ions isoélectroniques, pour l'ion O^{2-} nous avons utilisé les valeurs déterminées par Masayasu Tokonami [7]. Nous n'avons pas effectué de corrections de dispersion anomale qui étaient négligeables.

TABLEAU II

Angles et distances interatomiques.

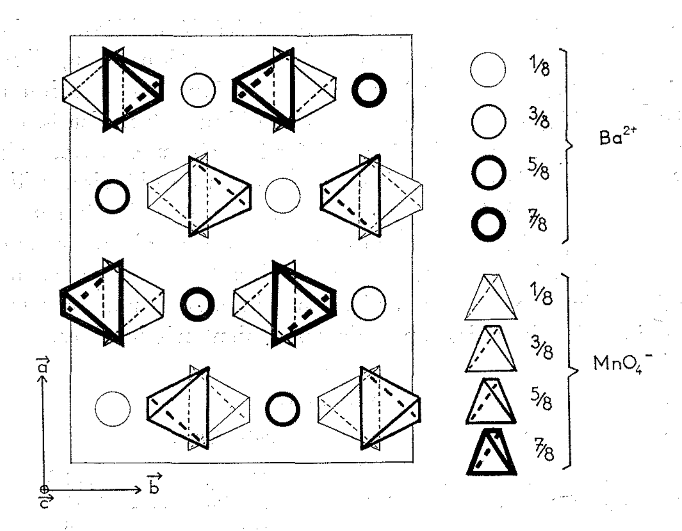
O_I-Mn-O_I..........	96°,0	Mn-O_I..........	1,74 Å
O_I-Mn-O_{II}..........	116,2	Mn-O_{II}..........	1,61
O_I-Mn-O_{II}..........	108,1	Ba-O_I^2..........	2,96
O_{II}-Mn-O_{II}..........	110,6	Ba-O_{II}^1..........	2,75
O_I^2-Ba-O_{II}^3..........	59,2	Ba-O_{II}^3..........	2,89
O_{II}^3-Ba-O_{II}^3..........	65,6	O_I-O_{II}..........	2,89
O_I^2-Ba-O_I^2..........	64,5	O_I^2-O_{II}^1..........	2,75
O_{II}^1-Ba-O_{II}^1..........	58,3	O_{II}^1-O_{II}^3..........	2,57
		O_I^2-O_{II}^3..........	2,42

Nota. — O^1, atomes appartenant an motif $Ba(MnO_4)_2$; O^2, atomes appartenant à deux motifs de même abscisse; O^3, atomes appartenant à quatre motifs de coordonnées différentes.

La recherche de la structure a été réalisée en utilisant la méthode dite des « atomes lourds ». Les diverses transformées de Fourier ont été effectuées au moyen d'un photosommateur de von Eller. A partir de nos résultats expérimentaux nous avons émis une hypothèse structurale voisine de celle que nous avions formulée antérieurement.

L'affinement de cette structure a été réalisé à partir des conclusions d'une étude générale de M. Tournarie [8] sur les évaluations optimales des inconnues d'un système statistique non linéaire. La méthode de mini-

misation utilisée est une méthode à simplexe adaptée par Bibian [9]. Nous en avons réalisé l'application aux problèmes des affinements cristallographiques [10], cela nous a permis de descendre le coefficient de « reliabilité » R classique $\left(\Sigma \left| KF_0 - |F_c| \right| / \Sigma KF_0\right)$ de la valeur élevée 0,53 à la valeur 0,17. A partir des paramètres atomiques ainsi obtenus nous avons calculé les intensités théoriques des 524 taches indépendantes possibles mais non observées : une dizaine seulement sont légèrement supérieures à l'intensité minimale dépouillée, toutes les autres sont inférieures.



Nous avons indiqué dans le tableau I les coordonnées et coefficients Debye et Waller B obtenus pour chacun des atomes ainsi que leurs écarts types. Les positions équivalentes sont celles des Tables Internationales [11]. Dans le tableau II sont rassemblés les angles et distances interatomiques.

La figure représente une projection schématisée de la structure selon le plan $\vec{x}\,O\,\vec{y}$. Chaque atome de manganèse est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène, ces tétraèdres sont groupés deux à deux symétriquement par rapport à un atome de baryum selon un motif parallèle à l'axe $\vec{b}$; le baryum est situé aux nœuds d'un réseau type diamant. La valeur moyenne de l'angle $\widehat{\text{O-Mn-O}}$ est de 108°,9; la déformation de ces tétraèdres est explicable par des répulsions entre atomes d'oxygène appartenant à des groupements MnO_4^- voisins : nous constatons une distance relativement courte entre ces atomes (2,57 et 2,42 Å). Les distances interatomiques Mn-O ont une valeur

de 1,67 Å, valeur très légèrement supérieure aux valeurs trouvées dans les différents composés contenant l'anion $(MnO_4)^-$.

Douze oxygènes appartenant à dix tétraèdres différents participent à l'environnement du baryum. Les distances Ba-O sont comprises entre 2,75 et 2,96 Å; la valeur moyenne (2,87 Å) est légèrement inférieure aux distances relevées antérieurement pour les mêmes coordinences.

Si nous examinons les quelques structures de type $A(BX_4)_2$ connues à ce jour : $Ba(MnO_4)_2$, $Co(AlCl_4)_2$, $Hf(MoO_4)_2$, $Th(MoO_4)_2$ et $Zr(SO_4)_2$, nous constatons que le permanganate de baryum reste seul de son type structural [(12) à (15)].

Nous avons effectué les calculs nécessaires à ce travail au Centre de Calcul Numérique de l'Université de Poitiers et au DPh-G/PSRM du C. E. N. de Saclay.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) A. Hardy, C. Piekarski et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2579.
(2) F. Barbieri et J. Durand, *J. Rev. Scient. Inst.*, 1956, p. 871.
(3) A. J. Bradley et A. H. Jay, *Proc. Phys. Soc. London*, 44, 1932, p. 563.
(4) M. Tournarie, *World list of crystallographic computer programs*, 3e éd., D. P. Shoemaker, M. I. T., Cambridge, Massachussetts, U. S. A.
(5) W. L. Bond, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 375.
(6) D. T. Cromer et J. T. Waber, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-3056, 1964.
(7) Masayasu Tokonami, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 486.
(8) M. Tournarie, *J. Physique*, 30, 1969, p. 737.
(9) F. Bibian, *Colloque sur les calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.
(10) M. Tournarie et A. Hardy (à paraître).
(11) International Tables for X-Ray Cristallography, Kynoch Press, Birmingham, I, 1952, p. 71.
(12) J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 967.
(13) J. Thoret, A. Rimsky et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1468.
(14) J. Thoret, A. Rimsky et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1682.
(15) I. J. Bear et W. G. Mumme, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1140.

Laboratoire
de Cristallochimie minérale,
Groupe de Recherche
de Chimie physique de la Combustion,
Université,
86-*Poitiers, Vienne.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline de* BaC_2O_4, 2 H_2O. Note (*) de MM. **Jean-Claude Mutin, Alain Courtois, Gilles Bertrand, Jean Protas** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Jean Wyart.

La déshydratation sous pression de vapeur d'eau contrôlée de l'oxalate de baryum dihydraté BaC_2O_4, 2 H_2O montre [(1), (2)] que, selon les conditions de température et de pression, on peut obtenir directement et de manière irréversible, soit la phase anhydre BaC_2O_4, soit l'hémihydrate 2 BaC_2O_4, H_2O, soit le monohydrate.

En vue d'étudier la relation entre les liaisons de l'eau dans les édifices cristallins et les conditions physiques de son élimination, nous nous proposons de déterminer les structures cristallines de la série des hydrates de l'oxalate de baryum. La présente Note est relative à la détermination de la structure de l'oxalate BaC_2O_4, 2 H_2O.

Les cristaux utilisés sont préparés en laissant séjourner dans l'eau des monocristaux d'oxalate acide $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4, 2 H_2O. Après un mois environ, le cristal de sel acide est transformé en un amas de monocristaux de dihydrate, de forme prismatique parfaitement définie et pouvant atteindre 2 mm dans leur plus grande dimension.

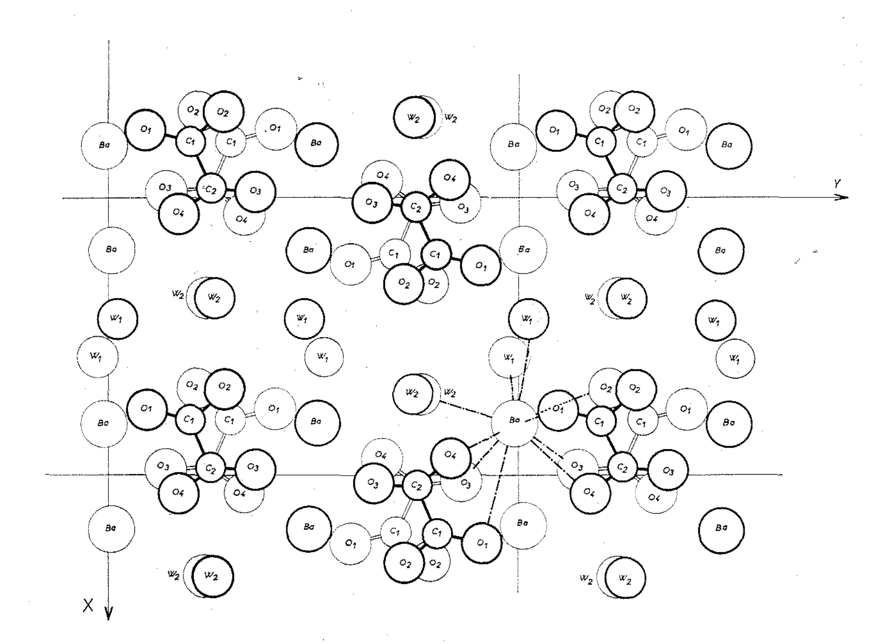
BaC_2O_4, 2 H_2O cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$ (no 14 des *Tables internationales*), avec les paramètres suivants :

$$a = 7{,}41 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \quad b = 10{,}98 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \quad c = 7{,}03 \pm 0{,}03\ \text{Å},$$
$$\beta = 103^\circ, \quad V = 556\ \text{Å}^3, \quad d_m = 3{,}070 \pm 0{,}005, \quad d_c = 3{,}075,$$
$$Z = 4.$$

Le cristal utilisé est un petit prisme allongé suivant [001], de 2 mm de long et 15/100 de millimètre de diamètre moyen. Nous avons enregistré le réseau réciproque avec le rayonnement K_α du molybdène, sur clichés de Weissenberg de strates normales à l'axe c et mesuré les intensités des taches de diffraction par la méthode des films multiples en les comparant à une échelle d'intensités connues. Les 957 réflexions mesurées ont subi les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Les réflexions $h\,0\,l$ et $h\,1\,l$ enregistrées sur chambre de précession ont permis de normaliser les différentes strates d'une manière approchée.

L'étude de la fonction de Patterson, sur la ligne $w = 1/2$ du plan $(v\,0\,w)$ et dans le plan parallèle à $(v\,0\,w)$ en $v = 1/2$ a fourni les coordonnées approchées de l'atome de baryum. Un calcul de facteurs de structure

utilisant la contribution du baryum a permis de calculer les sections de la densité électronique et les sections « différence » $\rho_0 - \rho_c$. L'ensemble de la structure est alors apparu. Les coordonnées approchées de tous les atomes ont été affinées par une méthode de moindres carrés avec approximation



diagonale. En affectant à chacun des atomes un facteur d'agitation thermique anisotrope, le facteur $R = \sum \|F_0| - |F_c\| / \sum |F_0|$ s'est stabilisé à 0,072. Le tableau I transcrit les valeurs des coordonnées fractionnaires et leurs déviations standard. Le tableau II donne les valeurs correspondantes

TABLEAU I

	x	$10^5\,\sigma(x)$	y	$10^5\,\sigma(y)$	z	$10^5\,\sigma(z)$
Ba..........	0,19101	16	0,00888	6	0,28868	17
O_1............	0,75786	340	0,41126	151	0,55946	334
O_2............	0,69162	285	0,21775	168	0,62928	329
O_3............	0,98273	223	0,14107	164	0,50060	229
O_4............	0,06384	360	0,33390	134	0,47173	337
C_1............	0,79374	406	0,29897	184	0,56935	377
C_2............	0,96320	230	0,25116	180	0,51064	240
W_1...........	0,43371	391	0,02343	184	0,69517	368
W_2...........	0,35529	353	0,24319	162	0,35211	305

TABLEAU II

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba.......	0,00319	0,00016	0,00319	0,00030	0,00121	—0,00051
O_1.......	0,03039	0,00143	0,00528	0,00247	0,01419	0,01439
O_2.......	0,01135	0,00458	0,01719	0,00041	—0,00111	0,00287
O_3.......	0,01527	0,00577	0,02027	—0,00174	0,00752	—0,00545
O_4.......	0,01879	0,00460	0,02436	0,00363	0,01085	—0,00597
C_1.......	0,01980	0,00347	0,00331	—0,00692	0,00599	0,00457
C_2.......	0,01086	0,00546	0,00940	—0,00505	0,00542	—0,00567
W_1.......	0,02234	0,00786	0,01952	—0,00192	0,00386	—0,00584
W_2.......	0,01811	0,00432	0,01520	0,00216	0,01153	0,00735

des composantes β_{ij} du tenseur d'anisotropie thermique exprimé selon la relation

$$T_j = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)].$$

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — Le caractère essentiel de la structure est la succession de couches de BaC_2O_4 et de couches de molécules d'eau, l'ensemble étant en moyenne parallèle au plan (100). Cette structure rend compte du clivage parfait (100). Le baryum est entouré par sept atomes d'oxygène provenant des anions C_2O_4 et par trois molécules d'eau.

TABLEAU III

(La déviation standard σ figure entre parenthèses)

Cation oxalate			Polyèdre de coordination de Ba		
C_1—O_1.........	1,260 Å	(27)	Ba—O_1......	2,774 Å	(24)
C_1—O_2.........	1,300	(35)	Ba—O_1......	3,364	(23)
C_1—C_2.........	1,502	(36)	Ba—O_2......	2,656	(19)
C_2—O_3.........	1,281	(27)	Ba—O_3......	2,725	(18)
C_2—O_4.........	1,244	(29)	Ba—O_3......	2,783	(18)
O_1—C_1—O_2.....	124°	(2)	Ba—O_4......	3,009	(20)
O_2—C_1—C_2.....	116	(2)	Ba—O_4......	2,807	(20)
C_1—C_2—O_3.....	129	(2)	Ba—W_1.....	3,015	(24)
O_3—C_2—O_4.....	118	(2)	Ba—W_1.....	2,779	(29)
O_4—C_2—C_1.....	113	(2)	Ba—W_2.....	2,838	(19)
C_2—C_1—O_1.....	120	(2)			

Parmi les quatre anions C_2O_4, trois se comportent envers Ba comme des coordinats bidentés. Trois molécules d'eau, dont deux du type W_1 et une du type W_2 ferment le polyèdre de coordination. Les distances interatomiques figurent au tableau III.

Les molécules d'eau W_1 se partagent entre deux polyèdres de coordination du baryum assurant la cohésion entre les couches BaC_2O_4 par l'intermédiaire de liaisons Ba—H_2O—Ba. Les molécules d'eau W_2, au contraire,

n'appartiennent qu'à un seul polyèdre de coordination du baryum et semblent jouer un rôle différent dans la cohésion entre couches en réalisant des liaisons du type

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O\!-\!H_2O\!-\!O \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O\ldots\ldots \end{matrix}$$

$$(O_4\!-\!W_2 : 2{,}679\ \text{Å}, \sigma(d) = 0{,}037 ; W_2\!-\!O_2 : 2{,}810\ \text{Å}, \sigma(d) = 0{,}029 ;$$
$$O_4\!-\!W_2\!-\!O_2 = 118^\circ, \sigma = 1^\circ).$$

Une étude plus complète de la liaison chimique dans cette structure fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) N. Gérard, J. C. Mutin et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1436.

(2) J. C. Mutin, A. Thrierr-Sorel et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 483-486.

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;

G. B., J.-Cl. M. et G. W.-M. :
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Anomalies des courbes de dilution des acides carboxyliques et des amines dans le méthanol.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Debionne** et **Marcel Jozefowicz**, transmise par M. Georges Champetier.

L'analyse des courbes de dilution pH = f (colog c) des solutions méthanoliques d'acides carboxyliques et d'amines, dans les domaines de concentration où ces acides et ces bases sont faibles, montre que ces fonctions sont représentées par des droites de pentes respectives + 1 et — 1. En solution aqueuse les mêmes fonctions relatives aux mêmes couples acide-base sont représentées par des droites de pentes respectives + 1/2 et — 1/2.

L'analyse des courbes de dilution pH = f (colog c) (c est la concentration totale d'acide ou de base ajoutée) des acides et des bases en solution aqueuse effectuée selon Flood [1], en tenant compte des approximations habituelles à l'analyse des réactions en solution, montre que cette fonction peut être représentée par des droites de pentes respectives :

+ 1 et — 1 dans le domaine de concentration où les acides et les bases sont forts.

+ 1/2 et — 1/2 dans le domaine de concentration où les acides et les bases sont faibles.

Tableau I

Solvant	Électrolyte indifférent	Électrode indicatrice	Pente u de pH/u de log c
H_2O.....	Néant	Électrode de verre (MeOH)	0,52
MeOH	NBu_4ClO_4 5.10⁻² M	» à hydrogène	0,87
MeOH...	NBu_4ClO_4 10^{-2} M, H_2O 10^{-1} M	» à hydrogène	0,98
MeOH...	Néant	» de verre (MeOH)	0,95

Nous avons entrepris d'étudier les lois de variation du pH en fonction de la concentration de solutions méthanoliques d'acides et de bases. Ces acides et ces bases ont été choisis respectivement dans la série des acides carboxyliques et dans la série des amines.

Dans cette étude le pH des solutions méthanoliques d'acide ou de base a été mesuré par relevé de potentiel à courant nul d'une électrode à hydrogène ou d'une électrode de verre. Le potentiel standard de l'électrode à hydrogène a pu être déterminé par extrapolation selon la relation $E = E^0 - 0{,}059\,\text{pH}$ à 25°C [2] des potentiels mesurés pour des solutions de pH connu, obtenues par dilution d'acides forts. L'électrode

de verre utilisée est une électrode « Tacussel » MeOH B 10 à remplissage méthanol. La pente variant avec l'état d'hydratation de la membrane de verre [3], nous avons systématiquement étalonné l'électrode de verre avant chaque mesure au moyen de solutions tampons dont le pH a été déterminé par la mise en œuvre d'électrodes à hydrogène [4].

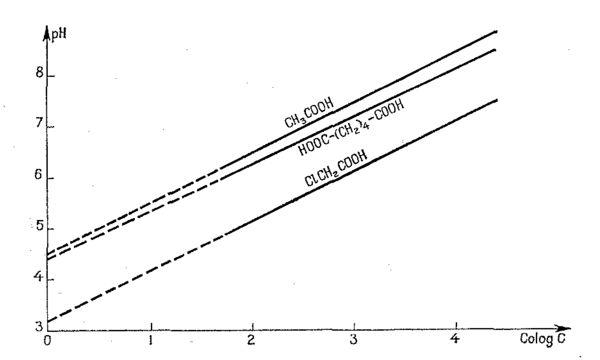


Fig. 1 — Courbes de dilution d'acides carboxyliques.

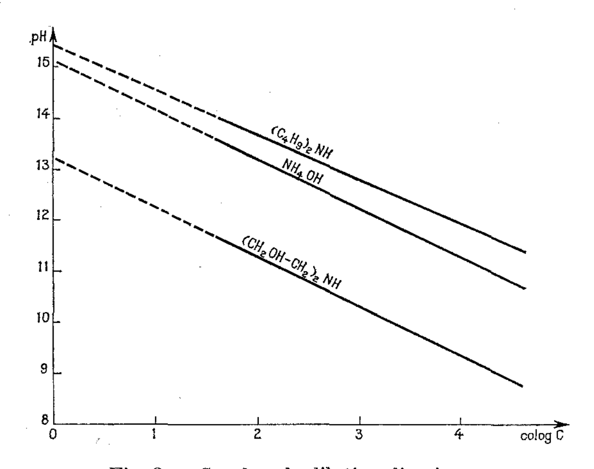


Fig. 2 — Courbes de dilution d'amines.

Afin de tester la méthode de mesure du pH choisie, nous avons procédé, dans le cas de l'acide acétique, à une comparaison systématique (tableau I) des résultats obtenus dans des conditions de mesure différentes :

— emploi d'une électrode à hydrogène ou d'une électrode de verre;
— présence ou absence d'électrolyte indifférent;
— variation de la concentration d'eau de 10^{-3} à 10^{-1} moles/l.

Les résultats obtenus montrent que dans tous les cas la courbe représentative de la fonction pH $= f$ (colog c) est une droite de pente voisine de $+1$, bien que l'acide acétique dans le domaine de concentration exploré se comporte comme un acide faible. L'étude des courbes de dilution de quelques acides carboxyliques, fait apparaître que ces courbes

TABLEAU II

Acide	Pente u de pH/u de log c	pH 1/2 ([a])	pH 0 ([b])
Acétique	0,95	9,7 ([5])	4,5
Adipique	0,9	(I) 9,14 (II) 10,6	4,4
Benzoïque	0,95	9,4 ([5])	4,5
Hydroxy-4 benzoïque	0,98	9,8	4,5
Chloracétique	0,94	7,8 ([5])	3,2
Salicylique	0,95	7,6 ([5])	3,4

([a]) pH à demi-neutralisation extrapolé à force ionique nulle ([5]) sauf dans le cas de l'acide adipique et de l'acide hydroxy 4 benzoïque pour lesquels la concentration en réactif était de 10^{-2} M.

([b]) pH extrapolé à log $c = 0$, à partir des courbes de dilution.

TABLEAU III

Base	Pente u de pH/u de log c	pH 1/2 ([a])	pH 0 ([b])
Ammoniaque	0,95	11,5	15,1
Dibutylamine	0,85	12	15,4
Dibenzylamine	0,90	10,2	13,3
Diéthanolamine	0,96	11	13,2
Pipéridine	0,96	12,2	15,5

([a]) pH mesuré à demi-neutralisation pour des solutions 2.10^{-2} M.

([b]) pH extrapolé à log $c = 0$ à partir des courbes de dilution.

pH $= f$ (colog c) sont généralement des droites de pente voisine de 1 dans le domaine de concentration étudié, c'est-à-dire de 5.10^{-5} M à 3.10^{-2} M où ces acides ont un comportement d'acides faibles (*fig.* 1 et tableau II).

De même, l'étude des courbes de dilution des amines montrent que ce sont des droites de pente voisine de -1 dans le même domaine de concentration étudié où ces bases ont un compartiment de bases faibles (tableau III).

Ces pentes, respectivement 1 et — 1, observées dans le cas des acides carboxyliques et des amines en solution dans le méthanol diffèrent de celles qui peuvent être observées dans l'eau pour des domaines de variation de colog c semblables.

L'interprétation de ces résultats est actuellement recherchée sur la base de l'hypothèse de l'existence d'associations intermoléculaires des acides et de leurs bases conjuguées ([6]) en solution méthanolique.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

([1]) H. Flood, *Z. Elektrochem.*, 46, 1940, p. 669.
([2]) J. L. Debionne, M. Petit et M. Jozefowicz, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 1739.
([3]) R. G. Bates, *Détermination of pH*, John Wiley and Sons Inc., New-York, 1964.
([4]) J. L. Debionne, *Thèse de 3e cycle*, Nancy, 1970.
([5]) C. Charlot et R. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
([6]) I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 23.

Laboratoire de Chimie,
Centre Scientifique et Polytechnique
de l'Université Paris-Nord,
place du Huit-Mai 1945,
93-*Saint-Denis, Seine-Saint-Denis.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Au sujet d'une Note précédente* [1] *concernant le ferrimanganite de cuivre.* Note (*) de MM. **Gérard Manhes** et **Noël Baffier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les différences entre les résultats indiqués dans la Note [1] et ceux que nous avons obtenus [[2], [3]] méritent d'être signalées : elles portent d'une part sur le mode d'obtention du ferrimanganite de cuivre, d'autre part sur la répartition.

La difficulté de préparation *à l'état pur* du composé $CuFeMnO_4$ nous est apparue lors de l'étude du système ternaire $CuFe_2O_4$-$CuCr_2O_4$-Mn_3O_4 [[4] à [9]] et de la solution solide $CuCr_xMn_{2-x}O_4$ [10]. L'addition de manganèse dans le système $CuFe_xCr_{2-x}O_4$ — obtenu facilement par mélange des oxydes composant à 800°C [11] — entraîne systématiquement, par suite de l'instabilité thermique de ces composés et des changements de valence possibles, l'apparition d'oxyde cuivrique libre, à côté de la phase spinelle. La proportion d'oxyde peut atteindre 30 % de la quantité combinée [9]. Le même phénomène se produit pour le système de composition globale $CuFe_xMn_{2-x}O_4$ préparé à partir des oxydes à 800°C; la présence de CuO libre est assez difficile à détecter, du fait de la quasi-identité des distances réticulaires des deux phases.

La stabilisation thermique du mélange des oxydes composants CuO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 sous une pression d'oxygène de 3 atm permet d'obtenir des spinelles mixtes à l'état pur. Dans ces conditions, la variation de la maille en fonction de la composition est régulière et s'écarte peu de la loi de Végard [2], contrairement aux résultats de Naik et Sinha [12].

La distribution de l'oxyde de composition globale $CuFeMnO_4$ donnée par les auteurs de la Note [1] et caractérisée par la présence de tout le manganèse dans les sites B :

$$(Fe_{0,85}\ Cu_{0,15})\ (Fe_{0,15}\ MnCu_{0,85})\ O_4$$

et la répartition déterminée pour le composé $CuFeMnO_4$ préparé sous pression d'oxygène, par diffraction (rayons X et neutrons conjugués) [3], pour laquelle une partie du manganèse se trouve dans les sites A et où la répartition du cuivre est égale dans les sites A et B :

$$(Fe_{0,39}\ Cu_{0,50}\ Mn_{0,11})\ (Fe_{0,61}\ Mn_{0,89}\ Cu_{0,50})\ O_4$$

diffèrent notablement et suscitent les remarques suivantes :

1. la présence probable d'oxyde cuivrique libre dans le composé correspondant à la composition globale $CuFeMnO_4$, entraîne pour la phase spinelle un déficit de cuivre par rapport à la formule;

2° l'hypothèse selon laquelle la totalité du manganèse se trouve dans les sites B n'est pas soutenue par l'étude par diffraction conjuguée des rayons X et des neutrons que nous avons faite sur les composés des solutions solides $CuCr_xMn_{2-x}O_4$ [10] et $CuFe_xMn_{2-x}O_4$ [3] et sur de nombreux ferrimanganites du système $x\,Mn_3O_4 + (1 - x)\,Cu\,(FeCr)\,O_4$ [5], non plus que par les résultats publiés sur le manganite de cuivre $CuMn_2O_4$ [13]; ceux-ci montrent de façon probante que la proportion de manganèse dans les sites tétraédriques ne peut être négligée.

Bien que les deux formules de distribution [(1), (3)] correspondent à des concentrations en Mn^{3+} octaédrique inférieures à la concentration critique qui donnerait lieu à la distorsion du réseau [9], les différences de répartition entraînent évidemment des écarts très importants sur les états de valence que l'on peut en déduire.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) TELLIER, FOCT et LENGLET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 239.
(2) MANHES, BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 300.
(3) MANHES, BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 389.
(4) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1521.
(5) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1956.
(6) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1802.
(7) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1956.
(8) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2048.
(9) BAFFIER, *Thèse*, Paris, 1970.
(10) MORET, BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 455.
(11) OHNISHI et TERANISHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 35.
(12) NAIK et SINHA, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 7, 1969, p. 170.
(13) ZASLAVSKII et PLAKHTII, *Sov. Phys. Sol. State*, 11, 1969, p. 672.

Laboratoire de Chimie Appliquée,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles synthèses des oxysulfures lanthanidiques et de leurs solutions solides.* Note (*) de MM. **Guy Sallavuard** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les oxysulfures $(LnO)_2 S$ ainsi que leurs solutions solides $(Ln'_x Ln''_{1-x}O)_2 S$ peuvent être obtenus rapidement et à basse température par sulfuration humide ($H_2S + H_2O$) d'un oxycarbonate amorphe, simple ou mixte, ou par oxydodésulfuration ($H_2 + H_2O$) d'un sulfure réactif, simple ou mixte. Cette dernière technique sera surtout réservée aux premiers lanthanides, du lanthane à l'europium inclus.

Dans deux Notes précédentes, nous avons montré combien il était facile et avantageux de soumettre à la sulfuration, par le sulfure d'hydrogène ou ses mélanges avec l'hydrogène, des oxycarbonates amorphes d'éléments lanthanidiques contenant éventuellement d'autres métaux, pour préparer, à des températures relativement basses, des sulfures simples ([1]), des sulfures mixtes ([2]) et les solutions solides de ces composés. La présente Note a pour objet l'extension de ces méthodes de basse température à la synthèse des oxysulfures de lanthanides dont on connaît les intéressantes propriétés, particulièrement en tant que composés luminescents.

Ces oxysulfures, habituellement préparés par sulfuration partielle de l'oxyde ou par combinaison directe du sesquioxyde et du sesquisulfure, ont, comme principales impuretés, soit du sulfure qu'on peut à la rigueur éliminer par dissolution dans un acide dilué, soit de l'oxyde dont on ne peut se débarrasser.

Rappelons que les oxysulfures appartiennent au vaste groupe des composés basiques et oxysels que peuvent former les lanthanides ([3]). Dans tous ces composés, oxysulfates, oxynitrates, oxycarbonates, oxyhalogénures, oxychalcogénures, etc., l'atome de terre rare n'est lié qu'à un seul atome d'oxygène et forme avec lui des couches $(LnO)_n^{n+}$ entre lesquelles s'intercalent les anions; la dimension de ces derniers déterminant la symétrie du composé.

Dans le cas des oxysulfures, la structure établie par Ballestracci ([4]) est hexagonale, du groupe de recouvrement D_3d 3-C $\bar{3}$ m avec une molécule par maille. Quant aux oxycarbonates qui peuvent se présenter sous trois formes, c'est la forme II hexagonale qui prend naissance lorsqu'on fait cristalliser, sous courant de gaz carbonique, l'oxycarbonate amorphe résultant de la pyrolyse d'un citrate ([5]).

1. Obtention d'oxysulfures simples. — Nous avons constaté que la sulfuration ménagée par le mélange $H_2S + H_2O$ (5 % H_2O en volume) d'un oxycarbonate amorphe permettait de remplacer les ions CO_3^{2-} par

TABLEAU

Température d'obtention et paramètres des oxysulfures lanthanidiques

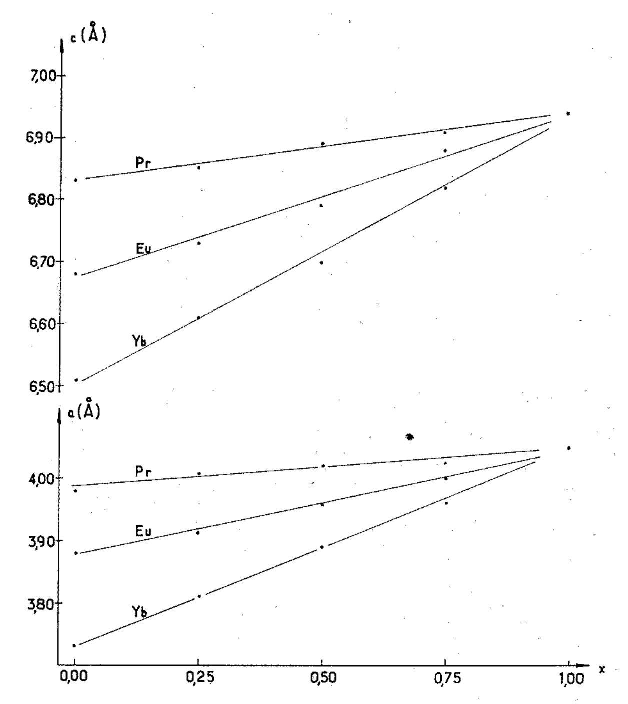
Ln	θ (°C)	($a \pm 0,005$) (Å)	($c \pm 0,02$) (Å)	$\frac{c}{a}$
La	520	4,051	6,94	1,713
Pr	520	3,980	6,83	1,716
Nd	550	3,945	6,78	1,719
Sm	610	3,895	6,71	1,723
Eu	620	3,880	6,68	1,722
Gd	690	3,855	6,67	1,730
Dy	710	3,785	6,59	1,741
Y	750	3,790	6,60	1,741
Er	750	3,770	6,57	1,743
Yb	800	3,730	6,51	1,745
Lu	800	3,690	6,47	1,753

les ions S^{2-}. Le précurseur étant très réactif, il n'est pas nécessaire, pour réaliser cette transformation, d'avoir recours à des températures élevées et des durées prolongées, ce qui limite le risque de souiller l'oxysulfure.

Avec le mélange sulfurant humide indiqué et, à des températures croissant de 500 à 800°C en passant du lanthane au lutécium, la durée optimale du traitement est de 4 à 5 h; si on la prolonge au delà de 10 h, on risque d'obtenir un oxysulfure souillé de sulfure et ceci d'autant plus, que le lanthanide est plus léger. Pour synthétiser des produits plus purs dans le cas des lanthanides cériques (du lanthane à l'europium inclu) nous avons mis au point un procédé différent et en quelque sorte complémentaire de la sulfuration humide. Ce deuxième procédé consiste à soumettre à une oxydodésulfuration un sulfure simple obtenu à l'état très pur et très réactif par sulfuration à basse température d'un oxycarbonate ([1]). Cette oxydodésulfuration qui permet de remplacer en partie le soufre du sulfure par de l'oxygène est obtenu en traitant le sulfure, pendant 3 à 4 h à 600°C par de l'hydrogène humide (mélange $H_2 + H_2O$ à 3 % en volume de vapeur d'eau). Cette méthode donne d'excellents résultats dans le cas des terres cériques (du lanthane à l'europium inclus); elle conduit en effet directement à des oxysulfures très purs c'est-à-dire exempts d'oxyde et de sulfure. Les sulfures soumis à l'oxydodésulfuration seront les polysulfures Ln_2S_4 pour les premiers termes (La, Pr, Nd) et les sesquisulfures $\alpha\ Ln_2S_3$ pour les suivants. Dans le cas de l'europium le précurseur le plus intéressant est le sulfure Eu_3S_4 préparé à 420°C par sulfuration de l'oxycarbonate $(EuO)_2CO_3$ ([1]).

Dans le tableau nous avons rassemblé les températures d'obtention et les valeurs des paramètres des oxysulfures obtenus par le plus approprié à chaque cas de ces procédés.

2. Obtention de solutions solides d'oxysulfures. — Comme il est possible de fabriquer les complexes citriques mixtes contenant plusieurs terres rares en proportions choisies à volonté et d'obtenir ainsi facilement les oxycarbonates correspondants, ces derniers pourront servir à préparer



Variation des paramètres des solutions solides $(La_x L_{1-x} O)_2 S$ avec Ln = Pr, Eu, Yb.

une gamme extrêmement étendue de solutions solides d'oxysulfures lanthanidiques. Pour illustrer cette possibilité nous retiendrons seulement la synthèse de trois types de solutions solides à base de lanthane :

$$(La_x Pr_{1-x} O)_2S; \quad (La_x Eu_{1-x} O)_2S \quad \text{et} \quad (La_x Yb_{1-x}O)_2 S.$$

Dans le premier cas où il s'agit d'un oxysulfure de deux lanthanides légers, le procédé par oxydodésulfuration du polysulfure mixte $(La_x Pr_{1-x})_2 S_4$ est tout à fait indiqué. Dans le second cas comportant de l'europium la sulfuration humide de l'oxycarbonate mixte est préférable et celle-ci s'impose dans le troisième cas où il n'est plus possible de fabriquer comme précurseur un sesquisulfure mixte en phase homogène. Les résultats cristallographiques obtenus pour ces trois systèmes sont représentés sur la figure en fonction de la composition.

On peut en outre, grâce à ces méthodes, introduire facilement dans une matrice d'oxysulfure d'autres éléments lanthanidiques ou non, en faibles proportions et réaliser ainsi des dopages.

En conclusion, grâce aux deux filières que nous proposons, on voit que tous les oxysulfures lanthanidiques ainsi que leurs solutions solides et également les phases précédentes plus ou moins dopées, peuvent être obtenus très purs et à basse température. On peut ensuite en modifier la dimension du grain par recuit. Toutes ces possibilités présentent un intérêt certain dans l'optique de l'application la plus importante de ces substances : la luminescence.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) G. SALLAVUARD et R. A. PÂRIS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1460.
(2) G. SALLAVUARD et R. A. PÂRIS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1428.
(3) J. FLAHAUT, *Les éléments des terres rares*, Masson, Paris, 1969, p. 125.
(4) R. BALLESTRACCI, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 1736.
(5) G. SALLAVUARD, *Thèse*, *Lyon*, 1971.

Chaire de Chimie minérale,
de l'Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeubanne, Rhône.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système* Rb_2O-V_2O_4-V_2O_5. Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Rb_2O-V_2O_4 a permis, d'une part d'identifier les deux vanadates (IV) $Rb_2O.5\,V_2O_4$ et $Rb_2O.2\,V_2O_4$, et, d'autre part, de préciser le domaine de la phase $Rb_2V_3O_8$ qui existe pure entre les compositions $Rb_2O.4\,V_2O_4$ et $Rb_2O.3\,V_2O_4$. L'oxydation de cette dernière phase est examinée en fonction de la non-stœchiométrie.

Nos travaux [(1), (2) et (3)] sur les ternaires M_2O-V_2O_4-V_2O_5, où M représente l'ammonium, le potassium et le thallium ont été étendus au rubidium. Cette Note constitue, à partir des résultats observés sur la ligne Rb_2O-V_2O_4, le point de départ de notre étude du système Rb_2O-V_2O_4-V_2O_5.

Des mélanges, en proportions calculées, de Rb_2CO_3 et de V_2O_4 sont chauffés progressivement en atmosphère d'hélium jusqu'à 550°C; cette température, qui est maintenue 3 h, correspond dans ces conditions à la fin de la décomposition du carbonate, comme le prouve l'A. T. G. Les mélanges refroidis sous hélium, sont soumis aux analyses chimique et radiocristallographique. Trois nouveaux vanadates (IV) sont identifiés : la phase I, $Rb_2O.5\,V_2O_4$, la phase II pure entre les compositions $Rb_2O.4\,V_2O_4$ et $Rb_2O.3\,V_2O_4$ et la phase III, $Rb_2O.2\,V_2O_4$. Ces résultats sont confirmés par l'étude de l'interaction entre $RbVO_3$, V_2O_5 et V_2O_3, mélangés en proportions convenables et maintenus trois jours à 510°C, en tubes scellés sous vide.

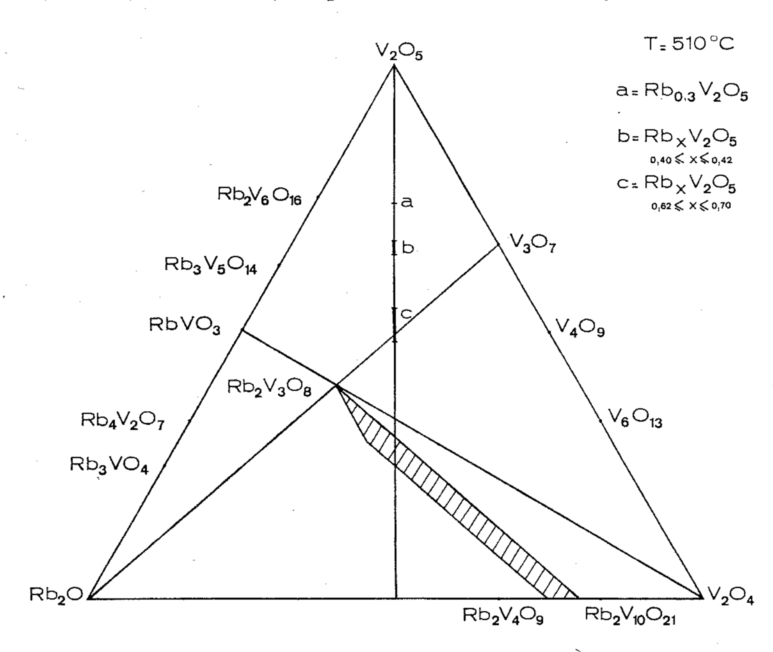
Tableau I

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
9,082	F	2,673	m	1,928	mF
4,343	mF	2,561	f	1,701	m
3,063	mF	2,255	mF	1,532	f
3,013	m	2,162	tf	1,481	tf
2,976	tf	2,130	f	1,370	f
2,829	f	2,082	f	1,348	f
2,740	mF	2,044	tf		

Sur la phase I : Elle apparaît pure pour la composition $Rb_2O.5\,V_2O_4$ ou $Rb_2V_{10}O_{21}$ et est caractérisée par son spectre de diffraction X (tableau I). Nous la retrouvons seule, en un point de la ligne $RbVO_3$-V_2O_4, les essais en cours nous permettront de préciser son domaine, qui semble cependant très étroit.

Sur la phase II : Son spectre de diffraction X est voisin de celui des phases $M^I_2V_3O_8$ ($M = NH_4$, K, Tl), où le vanadium est au degré d'oxy-

dation 4,66. Cette observation, nous a incités à préparer le composé $Rb_2V_3O_8$: il s'obtient facilement par chauffage à reflux d'une solution renfermant du métavanadate de rubidium et du sulfate de vanadyle dans le rapport $V^V/V^{IV} = 2$, le pH étant fixé à 6,5 par addition d'acide acétique et d'acétate de rubidium. Son spectre X est identique à celui de la phase II. $Rb_2V_3O_8$ cristallise dans le système quadratique ($a = 8,92 \pm 0,01$ Å, $c = 5,54 \pm 0,01$ Å, $z = 2$) et présente une fusion congruente à 700°C.



L'identité des spectres montre que la phase II est non stœchiométrique et que son domaine s'étend jusqu'à la composition $Rb_2V_3O_8$. L'examen de différentes lignes du diagramme Rb_2O-V_2O_4-V_2O_5 a donc été entrepris pour préciser les limites de cette phase.

Cette étude effectuée, en tubes scellés, à 510°C porte en particulier sur les phases observées le long des lignes :

— $RbVO_3$-V_2O_4 [mélanges de $(1-x)$ $RbVO_3$ et $(x/2)$ V_2O_4];

— $Rb_2V_3O_{8-x}$ [mélanges de $2\,RbVO_3 + (0,5 - x)$ V_2O_4 et $x\,V_2O_3$, avec $x \leq 0,5$];

— $Rb_xV_2O_5$ [mélanges de $x\,RbVO_3 + (x/4)\,V_2O_3 + [1 - (3\,x/4)\,V_2O_5$ avec $x \leq 1,33$].

L'interprétation des résultats permet de tracer le domaine d'existence de la phase II (partie hachurée du diagramme). Ce domaine, bien que comparable à celui de la phase φ mise en évidence dans le système K_2O-V_2O_4-V_2O_5 s'en écarte légèrement puisque φ apparaît pure dans une

région non ponctuelle de la ligne KVO_3-V_2O_4 [4]; cette même remarque peut également s'appliquer à la phase $Tl_2V_3O_8$ [3].

L'examen de la droite $Rb_xV_2O_5$ permet également de caractériser pour la première fois, trois bronzes pour $x = 0{,}30$, $0{,}40 \leq x \leq 0{,}42$ et $0{,}62 \leq x \leq 0{,}70$, leur étude cristallographique fera l'objet d'un prochain article.

L'oxydation de la phase II, suivie par A. T. G., se fait en une seule étape entre 300 et 400°C. Les composés isolés à 400°C, identifiés par dosage et examen radiocristallographique, dépendent de la composition de départ comme en témoignent les résultats ci-dessous :

Composition de départ	Vanadates (V) isolés
$Rb_2V_3O_8$	$RbVO_3$ + $Rb_3V_5O_{14}$
$Rb_2V_6O_{13}$	$Rb_2V_6O_{16}$
$Rb_2V_8O_{17}$	$Rb_2V_6O_{16}$ + phase A

Cette phase A, mal définie, se placerait entre $Rb_2V_6O_{16}$, V_2O_5 et la ligne des bronzes.

TABLEAU II

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
7,40	m	2,393	f	1,611	f
5,288	m	2,369	m	1,584	f
3,863	mF	2,242	mF	1,528	m
3,682	F	2,000	mF	1,496	f
3,102	TF	1,967	f	1,469	m
2,831	TF	1,930	m	1,389	m
2,638	m	1,856	mF	1,363	f
2,614	f	1,776	mF	1,318	f
2,529	mF	1,758	m	1,304	f
2,449	f	1,680	mF		

Sur la phase III : C'est le vanadate (IV) $Rb_2O.2\,V_2O_4$ ou $Rb_2V_4O_9$ (spectre X, tableau II). Son oxydation conduit directement, vers 400°C, au mélange des vanadates (V) $Rb_3V_5O_{14}$ et $Rb_2V_6O_{16}$.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) TUDO, LAPLACE et JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1112.
(2) TUDO, LAPLACE et JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 307.
(3) TUDO et JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 466.
(4) POUCHARD, GALY, RABARDEL et HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1943.

Institut Universitaire de Technologie,
80-Amiens, Somme
et Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U. E. R. Sciences,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens, Somme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des pyrido-*[2.3-*b*] *et* [3.4-*b*] *pyrazines.* Note (*) de MM. **Daniel Boutte**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans cette publication nous exposons l'action de quelques réactifs, réducteurs, oxydants, organométalliques, iodures d'alcoyle, sur les pyrido-[2.3-*b*] et [3.4-*b*] pyrazines.

Préparées depuis plus d'un demi-siècle, les pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **1** et pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **2** ([1]) n'ont fait, jusqu'à ce jour, l'objet d'aucune étude systématique. Nous nous sommes attachés à déterminer les réactivités relatives des cycles pyridiniques et pyraziniques d'une part, des différents sommets d'autre part.

La réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium de la pyrido-[2.3-*b*] pyrazine en solution dans le tétrahydrofuranne conduit à la tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **3**. Nous avons obtenu, dans les mêmes conditions, avec l'isomère **2**, la tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **4**.

$$\mathbf{1} \xrightarrow{AlLiH_4} \mathbf{3} \qquad \mathbf{2} \xrightarrow{AlLiH_4} \mathbf{4}$$

Une mole de tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine réagit stœchiométriquement avec une mole de chlorure de benzoyle pour donner la benzoyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **5** et avec deux moles pour donner la dibenzoyl-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **6**. La forme tétrahydrogénée de l'isomère **2** ne donne, quelles que soient les quantités de réactif, que la dibenzoyl-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **7**.

TABLEAU I

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
3	133	62,2	6,67	31,1	61,8	6,6	30,7	75
4	–	62,2	6,67	31,1	61,9	6,4	30,8	60
5	155	70,5	5,45	17,6	69,9	5,2	17,2	34
6	176	73,5	4,96	12,25	73,1	4,5	11,9	31
7	157	73,5	4,96	12,25	72,9	4,7	12,1	25

Si le cycle pyrazinique est le plus sensible à la réduction, l'oxydation permanganique de l'hétérocycle **2** conduit, par contre, à des pyrazines disubstituées. A 100°C, le permanganate de potassium coupe le cycle pyridinique de la pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **2**, pour donner, après estérification, la pyrazine dicarboxylate d'éhtyle-2.3, **8** [2]. La diméthyl-2.3 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine, oxydée dans les mêmes conditions, donne la diméthyl-2.3 pyrazine dicarboxylate d'éthyle-5.6 **9**.

$KMnO_4$ / EtOH / H_2SO_4

2 → **8** (CO_2Et, CO_2Et)

13 (CH_3, CH_3) → **9** (CH_3, CH_3, CO_2Et, CO_2Et)

TABLEAU II

Produits	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
8............	53,50	5,35	12,50	53,2	5,4	12,7	55
9............	57,0	6,35	11,1	56,5	6,1	11,5	–

L'action de divers réactifs nucléophiles ou électrophiles nous a ensuite permis de classer les réactivités relatives des différents sommets vis-à-vis de ces réactifs.

Nous avons obtenu, par action d'organométalliques, des produits 2.3 disubstitués; l'iodure de méthylmagnésium en solution dans l'éther réagit à 25°C, sur la pyrido-[2.3-*b*] pyrazine, **1**, pour donner la diméthyl-2.3 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **10** [3]. L'isomère **2** mène à la diméthyl-2.3 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **11** [3]. Nous avons fait varier la nature et la température du milieu réactionnel; mais que ce soit à 0 ou à — 40°C avec de l'iodure de méthylmagnésium, ou, à température ordinaire avec du diméthylcadmium, nous n'avons jamais, jusqu'à ce jour, isolé de produits monosubstitués sur le cycle pyrazinique. Par contre, nous avons isolé 20 % d'éthyl-6 dihydro-5.6 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine, par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la pyrido-[2.3-*b*] pyrazine en solution dans le tétrahydrofuranne. La stabilité des formes hydrogénées obtenues est sensiblement différente suivant les isomères. S'il est nécessaire d'oxyder par le permanganate de potassium dans l'acétone la diméthyl-2.3 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **10**, pour régénérer la diméthyl-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **12** [4], préparée par ailleurs en condensant la diamino-2.3 pyridine avec le diacétyle, par contre, la forme hydrogénée correspondante de l'autre isomère s'oxyde spontanément à l'air rendant impossible toute analyse; nous isolons alors la diméthyl-2.3 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **13** [4].

TABLEAU III

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
12	145	68,00	5,65	26,45	67,6	5,5	26,1	80
10	127	66,3	7,96	25,8	65,4	7,6	24,9	75
13	125	68,00	5,65	26,45	67,7	5,3	26,0	80
11	–	66,3	7,96	25,8	–	–	–	30

CH_3MgI ; O_2

1 **10** **12**

Le cycle pyrazinique paraît plus sensible que le cycle pyridinique aux attaques nucléophiles; nous avons utilisé des réactifs électrophiles pour vérifier la réciproque. L'oxydation ménagée par les peracides nous conduit, en effet, à des composés substitués sur le cycle pyridinique; mais si nous avons pu isoler par action de l'acide paranitroperbenzoïque dans l'éther sur l'isomère **2**, la pyrido-[3.4-*b*] pyrazine N_6-oxyde **14**, nous n'avons jamais pu isoler, malgré toutes nos précautions, la forme N-oxydée de l'isomère **1**.

1 **15** *a* **15** *b*

2 **14**

Quel que soit le peracide utilisé (peracétique, monoperphtalique, paranitroperbenzoïque) nous n'avons obtenu qu'un mélange des deux formes tautomères de l'hydroxy-6 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **15** *b*. A. Albert et F. Reich obtenaient le N-oxyde (5). L'examen des spectres infrarouge et de RMN de ce mélange nous permet cependant de conclure que, dans les conditions ordinaires, la forme oxo-6 dihydro-5.6 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **15** *a* est prépondérante. Nous pensons qu'il y a là un réarrangement intramoléculaire du N-oxyde formé, dans le milieu réactionnel, peut-être d'origine photochimique mais plus sûrement par catalyse acide.

TABLEAU IV

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
15	230	57,1	3,4	28,5	56,7	3,9	27,7	60
14	189	57,1	3,4	28,5	56,8	4,3	26,5	70

Les iodures d'alcoyle réagissent sur le cycle pyridinique des pyrido-[2.3-*b*] et [3.4-*b*] pyrazines pour donner des sels de pyridinium suivant le schéma général :

1 **2**

16 : R = —CH_3
17 : R = —CH_2—CH_3

18 : R = —CH_3
19 : R = —CH_2—CH_3
20 : R = —$(CH_2)_2$—CH_3
21 : R = —$(CH_2)_3$—CH_3

TABLEAU V

Produits	Décomposition	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
16	212	35,2	2,93	15,35	35,2	3,5	15,9	80
17	183	37,65	3,49	14,6	37,6	3,5	14,8	80
18	218	35,2	2,93	15,35	35,3	3,3	15,5	80
19	–	37,65	3,49	14,6	38,1	3,7	13,8	80
20	181	39,90	3,99	13,95	39,7	4,0	13,6	60
21	173	41,80	4,47	13,1	41,6	4,6	12,8	60

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) KOENIGS, KINNE et WEISS, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1172.
(2) E. FELDER, S. MAFFEI, S. PIETRA et D. PITRÉ, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 888.
(3) C. DESELMS et S. MOSHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3762.
(4) PETROV et J. SAPER, *J. Chem. Soc.*, 1848, p. 1389.
(5) A. ALBERT et F. REICH, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1370.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectrométrie de masse par ionisation chimique de l'holacurtine et de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Pierre Longevialle, Philippe Devissaguet, Qui Khuong-Huu** et **Henry-M. Fales**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Complémentarité des spectres de masse de l'holacurtine, aminoglycostéroïde de l'*Holarrhena curtisi*, obtenus par impact électronique et par ionisation chimique.

La spectrométrie de masse par ionisation chimique est utilisée depuis peu et avec succès dans l'étude des molécules complexes d'origine naturelle et de leurs dérivés [(1), (2)]. Cette méthode permet d'ioniser les molécules par des réactions avec les ions produits par le bombardement

R=H m/e 87
R=CH₃ m/e 101
R=COCH₃ m/e 129

Fig. 1

électronique d'un gaz, sous relativement haute pression (de l'ordre du millimètre de mercure). Si l'on utilise par exemple l'isobutane comme gaz réactif, l'ion $(CH_3)_3C^+$ se comporte comme un acide de Bronsted et est capable de céder un proton à une molécule neutre (3). Les molécules ainsi protonées MH^+ sont mobiles dans le spectromètre de masse et enregistrées sous la forme d'un pic M + 1 (pic « quasi moléculaire »). De plus, ces ions peuvent subir des fragmentations qui, toutes, impliquent des ruptures hétérolytiques (⟶ +) induites par la charge et se traduisant par des pertes de molécules neutres de telle sorte que tous les ions produits sont à nombre pair d'électrons. Ce type de fragmentation, qui est la règle en ionisation chimique, est plus rare par impact électronique; on sait, en effet, que cette dernière méthode produit des ions $M^{+\bullet}$ par arrachement d'un électron et il est reconnu que le radical joue le rôle principal dans la fragmentation de l'ion moléculaire par induction de ruptures homolytiques (⟶•).

Cette Note présente l'étude comparative des spectres de l'holacurtine et de ses dérivés obtenus par les deux méthodes.

Le spectre, obtenu par impact électronique, de l'holacurtine, aminoglycostéroïde naturel isolé ([4]) de l'*Holarrhena curtisii* King et Gamble (Apocynacées) (*fig.* 1) montre un pic moléculaire très faible ainsi que

Fig. 2

des pics à *m/e* 317 et 299 (317 — 18) représentant la partie stéroïdique de la molécule. Le pic de base à *m/e* 87 représente un ion radicalaire constituant la quasi-totalité de la somme ionique et comportant les deux fonctions amine et éther démontrant ainsi le voisinage de ces dernières dans la partie glucidique de la molécule.

Dans le cas des dérivés N-méthylé et N-acétylé de l'holacurtine, cet ion reste le plus important et est représenté respectivement par les pics à *m/e* 101 et *m/e* 129.

Le spectre du même produit obtenu par ionisation chimique (*fig.* 2) (isobutane) est très différent :

Un pic quasi moléculaire important MH^+ est présent à *m/e* 492 résultant probablement de la protonation des différents groupements fonctionnels présents dans la molécule (amine, cétone, alcool, éther, acétal) ainsi qu'un pic à *m/e* 474 représentant la perte d'une molécule d'eau après protonation de l'hydroxyle en 14.

La protonation des oxygènes acétaliques rend compte de la présence des pics importants observés à *m/e* 317, 299, 176, 158 et 126 comme l'indique le tableau ci-joint. Elle amène la rupture hétérolytique :

— soit de la liaison O-stéroïde (flèche 1) libérant l'ion de masse 317 [qui perd à son tour une molécule d'eau (*m/e* 299)];

— soit de la liaison O-sucre (flèche 2) libérant l'ion de masse 158 représenté par le pic de base. Cet ion peut perdre une molécule de méthanol (*m/e* 126) comme l'indique la présence d'un pic métastable à *m/e* 100,5.

L'ion de masse 176 est peut-être formé par réaction avec le plasma de la molécule de sucre libérée lors de la formation de l'ion de masse 299. Il est possible que le pic à *m/e* 158 provienne en partie d'une perte d'eau à partir de cet ion mais le pic métastable qui permettrait de l'affirmer n'a pas été observé.

Les spectres de l'holacurtine et de ses dérivés indiquent que la spectrométrie de masse par ionisation chimique est une méthode de choix pour l'étude des hétérosides et montre clairement, une fois de plus, la complémentarité de cette technique avec la spectrométrie de masse par bombardement électronique.

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) F. H. Field, *Accounts Chem. Res.*, 1, 1968, p. 42.

(2) A. A. Kiryushkin, H. M. Fales, T. Axenrod, E. J. Gilbert et G. W. A. Milne, *Organic Mass Spectrometry*, 5, 1971, p. 19.

(3) F. H. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2827.

(4) M.-M. Janot, P. Devissaguet, Q. Khuong-Huu, J. Parello, N. G. Bisset et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 388.

C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles,
91-Gif-sur-Yvette, Essonne;

H.-M. F. :
National Heart Institute, National Institute of Health, Bethesda, Maryland.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'oxazaphospholannes*-1.3.2 *substitués en* 4-5. Note (*) de MM. **Ramon Burgada** et **Claude Laurenço**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent une série d'oxazaphospholannes comportant divers substituants en 4-5, préparés par réaction des amino-alcools correspondants sur P $(NMe_2)_3$ ou Cl_2PNMe_2, la stéréochimie de la transformation est précisée. Les amino-alcools sont synthétisés par ouverture des époxydes au moyen de méthylamine en milieu alcoolique.

L'étude des mécanismes de réaction et de la stéréochimie des composés du phosphore trivalent ainsi que l'étude des phénomènes de stéréomutation dans les composés pentacovalents qui en dérivent nous ont conduits à poursuivre notre travail sur la synthèse des oxazaphospholannes substitués en 5 ou en 4-5 [1].

P(NMe$_2$)$_3$ + HO C—C NHCH$_3$ ⟶ (oxazaphospholanne : 1 O, 2 P–NMe$_2$, 3 N–CH$_3$, 4, 5) + 2HNMe$_2$

Ces composés analytiquement purs ont été préparés avec un rendement moyen de 50 % par réaction de P $(NMe_2)_3$, (**4, 5, 6, 7, 8**) ou de Cl_2PNMe_2 (**1, 2, 3, 4, 6, 7**) sur les amino-alcools correspondants.

Les amino-alcools sont eux-mêmes synthétisés en chauffant à 100°C pendant 1 h en tube scellé l'époxyde correspondant avec cinq fois la quantité théorique d'une solution alcoolique de méthylamine à 33 %; les rendements en produit pur s'échelonnent de 60 à 90 % [2]. En règle générale, le groupe aminé se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué avec inversion de configuration de cet atome [2]. Pour obtenir les amino-alcools érythro **4'**, **5'** et **6'** nous avons utilisé les époxydes *trans*, par exemple dans le cas de **6'** la synthèse a été réalisée en trois étapes :

CH$_3$(H)C=C(H)CH$_3$ —(N.B.S., H$_2$O)→ CH$_3$(H)(OH)C—C(Br)(H)CH$_3$ —(NaOH)→ époxyde CH$_3$, H / H, CH$_3$

—(C$_2$H$_5$OH MeNH$_2$)→ CH$_3$(H)(HO)C—C(NHCH$_3$)(H)CH$_3$

TABLEAU

Nos	Oxazaphospholanne	É (mm) ou F	n_D^{20}	$\delta\ ^{31}P$ (10^{-6})	$P-N(CH_3)_2$ (I)	$P-N(CH_3)_2$ (II)	$P-NCH_3$ (I)	$P-NCH_3$ (II)	N	N_1	Amino-alcool de départ
1	C_6H_5CHO, $CH_2N(CH_3)$ >PNMe$_2$	95-100° 0,1	1,537	—129 —132 pur	2,6	8,2	2,5	10,8	2	2	*dl* **1′**
2	CH_3CHO, $CH_2N(CH_3)$ >PNMe$_2$	75- 80° 15	1,468	—131 —133 pur	2,5	8,5	2,5	11	2	2	*dl* **2′**
3	$(CH_3)_2CHO$, $CH_2N(CH_3)$ >PNMe$_2$	70- 80° 13	1,462	—138 pur	2,5	8	2,5	10,5	1	1	**3′**
4	C_6H_5CHO, $C_6H_5CHN(CH_3)$ >PNMe$_2$	68° (éther)		—127 (C_6H_6)	2,6	8,5	2,4	9,5	2	1	érythro **4′**
5	$CH_3NHCOCHO$, $C_6H_5-CHN(CH_3)$ >PNMe$_2$	102° (éther)		—129 (C_6H_6)	2,4	8	2,3	9,2	2	1	érythro **5′**
6	CH_3CHO, $CH_3CHN(CH_3)$ >PNMe$_2$	76- 78° 13	1,465	—128 —133 pur	2,5	8	2,45	10	2	2	érythro **6′**
7	CH_3CHO, $CH_3CHN(CH_3)$ >PNMe$_2$	82- 83° 15	1,470	—136 —141 pur	2,65	8	2,5	12,7	2	2	thréo **7′**
8	cyclohexane-O, -N(CH$_3$) >PNMe$_2$	71- 78° 0,1	cris-tallise	—137 (C_6H_6)	2,7	9	2,5	13,5	2		**8′**

(I) $\delta\ ^1H\ 10^{-6}$; (II) $J_{HNCP,\ Hz}$; $\delta\ ^1H\ (10^{-6})$; $J_{HNCP,\ Hz}$.

N, nombre de diastéréoisomères théoriques; N_1, nombre de diastéréoisomères observés.
Les déplacements chimiques du phosphore sont indiqués par rapport à PO_4H_3 à 85 %, réf. externe (24,3 M_{Hz}). Les spectres r.m.p. sont enregistrés dans C_6D_6 et dans $CDCl_3$ pour **2, 3, 6, 7, 8**, réf. T. M. S. (60 M_{Hz}).

L'amino-alcool **5'** a été obtenu par ouverture et aminolyse du phénylglycidate d'éthyle *trans*, en une seule étape.

Les oxazaphospholannes consignés dans le tableau peuvent présenter deux types d'isomérie : une isomérie optique qui résulte des différents centres d'asymétrie (phosphore et carbone) et une isomérie géométrique qui résulte de la position des substituants, des atomes de carbone 4 et 5, en syn ou anti par rapport au doublet du phosphore. Nous pouvons donc prévoir que les amino-alcools monosubstitués (**1'**, **2'**) conduiront à la formation de deux oxazaphospholannes diastéréoisomères (syn et anti) racémiques. Effectivement, l'analyse des spectres R. M. de ^{31}P et de ^{1}H permet de déceler la présence des deux isomères en quantités non équivalentes. La réaction est donc stéréosélective. Nous avions observé une sélectivité analogue sur des oxazaphospholannes dans lesquels l'atome d'azote intracyclique comportait un autre substituant que CH_3 (C_6H_5— ou C_6H_{11}—) [1]. A partir des amino-alcools érythro **4'** et **5'** il est possible également de prévoir la formation des deux diastéréoisomères syn et anti; or, nous ne décelons la présence que d'un seul, dans le produit isolé par cristallisation. Cette stéréospécificité est identique à celle que nous avions enregistrée dans la synthèse de l'oxazaphospholanne préparé par réaction de P $(NMe_2)_3$ sur l'éphédrine [1]. Précisons que la série thréo des mêmes amino-alcools conduit à la formation de deux autres diastéréoisomères racémiques.

Ces résultats, bien qu'encore fragmentaires, nous permettent de dégager quelques observations :

Les oxazaphospholannes substitués en 4-5, par deux groupements phényle : **4**, par un groupement phényle et un groupement amide : **5**, par un groupement phényle et un groupement méthyle [1], sont obtenus par une réaction stéréospécifique; par contre, dans le cas d'une substitution en 4-5 par deux groupements méthyle **6**, la réaction est seulement stéréosélective (proportion des diastéréoisomères 60-40 %). Nous avions également une réaction stéréospécifique dans la synthèse du diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 substitué en 4-5 par deux restes phényle, préparé par réaction de l'hydrobenzoïne méso sur P $(NMe_2)_3$ [3].

L'influence dominante du radical $—C_6H_5$ sur le radical $—CH_3$, en ce qui concerne la sélectivité de la réaction, se trouve confirmée par le fait que, aussi bien en série dioxaphospholanne [3] qu'en série oxazaphospholanne sur des produits monosubstitués, le taux de sélectivité est plus important dans le cas d'une substitution par $—C_6H_5$ que par $—CH_3$.

L'aspect stérique de la synthèse des oxazaphospholannes dérivant du phosphore tétracoordiné (P=O ou P=S) a été récemment abordé ainsi

que des considérations de mécanisme susceptible de justifier la stéréosélectivité observée (4).

(*) Séance du 27 octobre 1971.

(1) R. Burgada, *Colloque international C. N. R. S. sur la Chimie du phosphore*, mai 1969, éditions du C. N. R. S., p. 255.

(2) R. E. Parker et N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, 1959, p. 737, et réf. citées; L. R. Hawkins et R. A. B. Bannard, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 220; C. D. Guss et R. Rosenthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2549.

(3) H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 612.

(4) J. Devillers et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4341.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. 31,
Université Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 sur les amidoximes simples.* Note (*) de MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

Le diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 réagit, dans certaines conditions, sur les amidoximes simples en donnant des dérivés d'une nouvelle famille de spirophosphorannes possédant un ou deux cycles oxadiazaphospholène.

Nous avons précédemment décrit l'action de la tris-(diméthylamino)-phosphine sur des amidoximes simples et substituées [(1), (2)]. En opérant dans le benzène à ébullition, dans le cas des amidoximes simples, ou N-monosubstituées, seule la fonction oxime réagit, pour donner des oxydes de bis-(diméthylamino)-phosphine :

(*a*) $R{-}C(=N{-}OH)(NHR') + P(NMe_2)_3 \xrightarrow{-HNMe_2} R{-}C(=N{-}P(\to O)(NMe_2)_2)(NHR')$

Nous avons poursuivi cette étude en utilisant d'autres aminophosphines :

$RR'P{-}NMe_2$ ($R = CH_3$, OMe; $R' = NMe_2$, OMe) et $\overline{CH_2O\,CH_2O}\,{>}P{-}NMe_2$ (dioxaphospholanne)

Suivant les substituants portés par le phosphore et les conditions expérimentales, on observe que :

1° Dans le benzène à l'ébullition, toutes les aminophosphines donnent une réaction analogue à (*a*).

2° Dans le chlorure de méthylène, ou dans le benzène à froid :

— les aminophosphines du type $RR'P{-}NMe_2$ réagissent suivant (*a*);

— le diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 donne avec les amidoximes des composés dont l'étude structurale a montré qu'il s'agissait de nouveaux spirophosphorannes.

Dans le cas des amidoximes aliphatiques on obtient des alkyl-8 trioxa-1.4.6 diaza-7.9 phospha V-5 spiro-(4.4) nonène-7, probablement suivant la réaction (*b*) :

(*b*) $R{-}C(=N{-}OH)(NH_2) + Me_2N{-}P(OCH_2CH_2O) \xrightarrow{-HNMe_2} RC(=N{-}O{-}P(OCH_2CH_2O))(NH_2)$

$\longrightarrow$ (I) : spirophosphoranne — cycle N7=C8(R)–N9(H)–P5–O6, P5(H) lié à O1–C2–C3–O4

(I)

car on observe, au cours de la réaction, en RMN du phosphore un signal à — 121.10^{-6} correspondant à un composé du phosphore trivalent avec l'environnement O—P(O—O) (cycle).

Avec la benzamidoxime, dans les mêmes conditions, on isole un spirophosphoranne « symétrique » : le diphényl-3.8 dioxa-1.6 tétra-aza-2.4.7.9 phospha V-5 spiro-(4.4) nonadiène-2.7 :

(II)

TABLEAU

Composés R	N°	δ (^{31}P).10^{-6} (réf. ext.) H_3PO_4 85 %	J_{PH} (Hz)	ν(NH) (cm^{-1})	ν(PH) (cm^{-1})	ν(C=N) (cm^{-1})	F (°C)
				(solvant CHCl₃)			
CH_3	(I *a*)	+29	792	3 451	2 405	1630	114
$(CH_3)_3C$	(I *b*)	+28	788	3 457	2 410	1606	110 (décomp.)
$C_6H_5CH_2$	(I *c*)	+29	792	3 447	2 400	1623	147
	(II)	+31	782	3 442	2 380	1600	162 (décomp.)

Les résultats d'analyses effectuées au service de microanalyse du C. N. R. S. sont en accord avec les structures proposées.

Les spectres de RMN de ^{31}P et d'absorption dans l'infrarouge semblent montrer que les composés (I) et (II) existent seulement sous la forme phosphoranne à la température ordinaire. Nous poursuivons cette étude en RMP.

Ces composés sont assez comparables aux spirophosphorannes obtenus par action d'aminoalcools sur les aminophosphines [(3) à (6)]; l'obtention du dérivé (II) peut s'expliquer par le fait que certains spirophosphorannes dissymétriques peuvent être en équilibre avec deux spirophosphorannes symétriques [(5), (6)] selon la réaction

Nous poursuivons actuellement l'étude de ces réactions avec d'autres dérivés du phosphore trivalent. On peut déjà signaler qu'avec la benzami-

doxime et PCl_3, on obtient un hétérocycle du phosphore tricoordonné suivant la réaction (*c*) :

$$(c)\quad \varphi\!-\!C\!\begin{array}{l}\nearrow N\!-\!OH\\ \searrow NH_2\end{array} + PCl_3 + 2\,NEt_3 \rightarrow \varphi\!-\!C\!\begin{array}{l}\nearrow N\!-\!O\\ \searrow \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}\!-\!\overset{|}{P}\!-\!Cl\end{array} + 2\,HCl,\ NEt_3$$

(III)

($\delta^{31}P = -169$)

Le composé (III) réagit sur une autre molécule de benzamidoxime pour donner le spirophosphoranne (II).

Partie préparative. — Sous atmosphère d'azote, on verse en agitant 0,05 mole de diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 dans une solution de 0,05 mole d'amidoxime dans 10 ml de chlorure de méthylène [benzène pour (II)], refroidie à 0°C. par un bain eau-glace. On laisse reposer 24 à 36 h. Il se forme un précipité, que l'on sépare par filtration. On lave avec un peu de chlorure de méthylène, puis on recristallise dans le benzène à ébullition [(I *a*), (I *c*)], ou dans le chlorure de méthylène à froid [(I *d*), (II)].

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) L. Lopez et J. Barrans, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 472.

(2) L. Lopez et J. Barrans, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1591.

(3) T. Reetz et J. F. Powers, 1965, U. S. P. 317.903; *Chem. Abs*, 63, p. 2981.

(4) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1499.

(5) M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2778.

(6) M. Sanchez, *Thèse*, Université de Toulouse, n° 433, 1971.

Laboratoire de Chimie P. C. IV,
Nouvelle Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse*-04, *Haute-Garonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode d'accès à des cétones par voie organométallique.* Note (*) de MM. **Gérard Emptoz**, **François Huet** et **Alain Jubier**, présentée par M. Henri Normant.

Par action des magnésiens dans HMPT sur des dérivés d'acides carboxyliques, et spécialement les esters, on peut obtenir des énolates de cétones. En série aliphatique l'énolisation l'emporte nettement sur la réduction et l'addition. Dans ce cas, l'hydrolyse du mélange réactionnel conduit principalement à la cétone attendue.

La réaction d'un magnésien sur la plupart des dérivés des acides carboxyliques conduit normalement à des mélanges comportant la cétone et les alcools d'addition et de réduction correspondants. Avec les amides [(1), (2)] et les nitriles (1), on peut obtenir des cétones alors qu'avec les chlorures d'acide et les esters on obtient en principe les alcools, sauf dans le cas de structures particulières [(1), (3) à (5)] ou dans des conditions spéciales [(4) à (6)].

Nous nous sommes demandés ce que deviendraient ces réactions dans des conditions telles que la cétone éventuellement formée dans un premier stade ait moins tendance à conduire aux produits d'addition et de réduction. Pour cela, nous avons employé des magnésiens dans HMPT qui ont alors un fort pouvoir énolisant (7).

Comme le montre le tableau I, dans les réactions faites avec des dérivés de l'acide benzoïques, on isole en effet la cétone attendue. Au contraire, avec le benzoate d'éthyle, dans l'éther, la réaction va jusqu'à l'alcool d'addition.

$$\text{Ph—CO—Z} + n\text{Bu—MgX} \rightarrow \left[\begin{array}{c}\text{OMgX}\\ |\\ \text{Ph—C—Z}\\ |\\ n\,\text{Bu}\end{array}\right] \rightarrow \text{Ph—CO—}n\text{Bu}$$

Z = O—Et (I), Cl (II) (8), O—CO—Ph (III), nBu (IV)

$$\text{Ph—CO—}n\,\text{Bu} + n\,\text{Bu—MgX} \longrightarrow \begin{cases}\text{addition (A)}\\ \text{réduction (R)}\\ \textit{énolisation}\end{cases}$$

Ces résultats permettent de faire quelques remarques qui précisent le schéma réactionnel :

— Dans les différentes réactions faites sur les dérivés de l'acide benzoïque les rapports des alcools A/R sont très comparables à celui obtenu dans la même réaction faite sur le cétone. Il semble donc bien qu'on passe dans chaque cas par l'intermédiaire de Ph-CO-n Bu.

— Les pourcentages de cétone obtenue en fin de réaction doivent être liés à celui d'énolate formé. Si ces valeurs sont plus faibles avec les dérivés

TABLEAU I

Magnésien	Composé carbonylé	% Cétone (*)	% A/% R
n Bu—MgBr (HMPT).......	(I)	26	31/69
	(II)	18	25/75
	(III)	25	30/70
	(IV)	52	23/77
n Bu—MgCl (Et_2O).........	(I)	–	72 % de A [1]

(*) % relatifs.

de l'acide qu'avec la cétone, cela est certainement dû à des réactions secondaires de l'énolate, plus réactif que les alcoolates.

— Les rendements en cétone sont faibles parce que cette cétone ne s'énolise que partiellement dans ces conditions [7].

Dans la réaction des lithiens sur les acides [[9], [10]] ou des magnésiens sur les amides [[1], [2]] l'obtention de la cétone serait due à la stabilité suffisante du complexe intermédiaire qui ne se transformerait en cétone qu'à l'hydrolyse. Dans les réactions des cadmiens et des zinciques [6] ou des cuprates [11] sur les chlorures d'acide, cette formation de cétone serait plutôt due à la réactivité faible ou spécifique de l'organométallique. C'est le bloquage de la cétone par énolisation qui explique ici cette obtention.

En série aliphatique la cétone intermédiaire R-CO-R′ obtenue par action de R′-MgX dans HMPT sur R-COOMe s'énolise plus fortement qu'en série aromatique [7] et les réactions secondaires sont limitées. Les rendements figurent sur le tableau II.

TABLEAU II

Réactions de i Pr—MgX (HMPT) *sur* R—COOMe

Rendements (*) *en cétones* (R—CO—*i* Pr) *en fonction du temps* (h)

R...........	0,2	0,5	2	3	5	20	50	110
Pr..........	32	45	38	–	–	–	–	–
i Bu.........	–	–	40	51	35	–	–	–
s Bu.........	–	–	–	–	–	42	62	65
t Bu.........	–	–	–	–	18	23	27	–

(*) Rendements absolus déterminés par CPG (étalon interne : cumène).

— Dans ces réactions, il se forme donc des quantités assez importantes de cétones.

— La fixation d'un groupe secondaire est possible par cette méthode alors qu'elle est impossible en utilisant un organocadmien.

— Ces cétones sont accompagnées d'un peu d'alcools et de produits plus lourds, mais par chromatographie, par exemple, il est facile de les obtenir pures.

— Les réactions sont très sensibles à l'encombrement stérique, même en β du groupe carbonyle, et les vitesses sont nettement dans l'ordre :

$$\mathrm{Pr} > i\,\mathrm{Bu} \gg s\,\mathrm{Bu} \gg t\,\mathrm{Bu},$$

— Le rendement en cétone passe par un maximum, puis diminue légèrement; les pourcentages d'alcools et de produits secondaires augmentent alors un peu.

— Ici l'ester est énolisable ce qui n'était pas le cas dans les réactions du tableau I. Même après un temps très long, la transformation de l'ester en cétone se poursuit. Il n'est donc pas certain que cet ester soit énolisé par le magnésien; on sait d'ailleurs qu'il faut des bases très fortes pour provoquer cette réaction ([12]). Par contre, les cétones sont bien obtenues sous forme d'énolates avant l'hydrolyse car, par action de l'anhydride acétique, on obtient bien les acétates énoliques ([13]).

A partir de produits accessibles et stables comme les esters on peut donc obtenir par cette méthode des cétones. Nous continuons à étudier les possibilités de ces réactions de « substitution-énolisation » par les organométalliques et nous pensons pouvoir en préciser les schémas réactionnels.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) M. S. Kharash et O. Reinmuth, *Grignard reactions of non metallic substances*, P. Hall, New York, 1954.

(2) U. Michael et A. B. Hornfeld, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5219.

(3) F. C. Whitmore et W. S. Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2966.

(4) P. Coutrot, J. C. Combret et J. Villieras, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1553.

(5) R. Couffignal et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3157.

(6) M. Cais et A. Mandelbaum, in S. Patai, *The chemistry of the carbonyl group*, J. Wiley and Sons, Londres, New York, Sydney, 1966.

(7) J. Fauvarque et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.

(8) Dans ce cas, il se produit une réaction du chlorure d'acide sur le solvant qui conduit à un autre dérivé de l'acide; *cf.* H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

(9) M. J. Jorgenson, *Organic Reactions*, 18, 1970, p. 1.

(10) H. O. House et T. M. Bare, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 943.

(11) N. T. Luong Thi, H. Rivière, J. P. Bègue et C. Forestier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2113, et références citées.

(12) M. W. Rathke et A. Lindert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2318.

(13) J. Fauvarque et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4015.

Laboratoire de Chimie organométallique,
Université de Paris XI,
Bât. 411,
91-*Orsay, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition photoinitiée de l'isobutanal sur le β-pinène et l'octène-1. Fixation du radical formyle.* Note (*) de M. **Robert Lalande** et Mme **Marie-Josèphe Bourgeois**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition photoinitiée de l'isobutanal au β-pinène conduit à un mélange constitué, en particulier, par une forte proportion de méthyl-2 (*p*-menthène-1 yl-7)-2 propanal et de *p*-menthène-1 yl-7 méthanal. La formation de ce dernier s'explique par fixation du radical formyle sur l'hydrocarbure. L'addition de ce radical a été mise en évidence à partir de plusieurs aldéhydes sur le β-pinène ainsi que sur l'octène-1.

Nous avons déjà signalé que l'addition radicalaire des aldéhydes sur les oléfines, amorcée par les peroxydes, pouvait donner deux produits d'addition [(1), (2)].

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-H \;\longrightarrow\; -\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}.\ \text{(I)} \xrightarrow{>C=CH_2} -\underset{|}{CH}-CH_2-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\ \text{(II)}$$

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-H \;\longrightarrow\; -\underset{|}{\dot{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-H\ \text{(III)} \xrightarrow{>C=CH_2} -\underset{|}{CH}-CH_2-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-H\ \text{(IV)}$$

Si l'attaque s'effectue sur l'hydrogène aldéhydique, on obtient le radical (I) qui conduit à la cétone normalement attendue (II). Mais, l'élimination d'un atome d'hydrogène peut avoir lieu sur la position en α du carbonyle en donnant le radical (III) qui explique ainsi la formation de l'aldéhyde (IV).

Nous comparerons ici les résultats concernant l'addition initiée photochimiquement de divers aldéhydes sur les oléfines et, en particulier, le β-pinène.

Dans un réacteur en « pyrex », on irradie avec une lampe « Philips » HPK 125 W, à 30° pendant 24 h, un mélange de propanal ou de *n*-butanal, et de β-pinène, dans le rapport molaire 5/1. Les rendements en produits d'addition sont sensiblement voisins de 25 %. Avec le propanal, on obtient un mélange, en proportions égales, d'éthyl (*p*-menthène-1 yl-7) cétone (V *a*) et de (*p*-menthène-1 yl-7)-2 propanal (VI *a*). Le *n*-butanal conduit à un mélange de propyl (*p*-menthène-1 yl-7) cétone (V *b*) et de (*p*-menthène-1 yl-7)-2 butanal (VI *b*) contenant environ 30 % d'aldéhyde. Les structures de ces divers composés ont été déjà établies (2).

Avec l'isobutanal, le rendement en produits d'addition est faible, de l'ordre de 6 à 7 %, mais la fraction d'addition est plus complexe. A

côté de l'isopropyl (*p*-menthène-1 yl-7) cétone (V*c*) (15 %), on trouve le méthyl-2 (*p*-menthène-1 yl-7)-2 propanal (VI *c*) fortement majoritaire (60 %) ainsi que deux autres produits, non décelés avec les aldéhydes non ramifiés : le méthyl-2 (pinène-2 yl-10)-2 propanal (VII) (5 %) et le (*p*-menthène-1 yl-7) méthanal (VIII *a*) (20 %). Les dérivés (V *c*), (VI *c*) et (VII) ont été identifiés aux composés correspondants obtenus dans l'addition amorcée par les peroxydes ([3]).

V : CH_2–CO–CH(R')–R

VI : CH_2–C(R)(R')–CHO

a) R = H R' = CH_3
b) R = H R' = C_2H_5
c) R = R' = CH_3

VII : CH_2–C(CH_3)(CH_3)–CHO

VIII : CH_2–Y

a) Y = CHO
b) Y = CH_2OH
c) Y = COOH

L'aldéhyde (VIII *a*) a été isolé du milieu réactionnel par distillation et purifié par l'intermédiaire de sa semicarbazone. Il est identifié par son analyse, ses spectres infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et de masse. Par réduction ($LiAlH_4$) il donne l'alcool (VIII *b*) et par oxydation (Ag_2O) l'acide (VIII *c*); ces deux dérivés ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (ester méthylique pour l'acide) et leurs caractéristiques physicochimiques avec des échantillons de références ([4]).

La formation de l'aldéhyde (VIII *a*) s'explique par l'addition du radical formyle sur le β-pinène. On sait, en effet, qu'un des processus primaires de la photodissociation des aldéhydes est une scission carbone-carbone conduisant à un radical carboné et au radical formyle. On peut supposer que, dans le cas de l'isobutanal, la recombinaison du radical carboné secondaire avec le radical formyle, à l'intérieur de la cage formée par l'oléfine et l'aldéhyde, est beaucoup plus lente que dans le cas des deux autres aldéhydes qui conduisent à un radical carboné primaire.

Le radical formyle peut alors s'additionner sur la double liaison de l'hydrocarbure.

Nous avons vérifié que chaque fois que l'aldéhyde donne un radical carboné stable, il y a formation d'aldéhyde (VIII *a*) en quantité plus ou moins importante. Sa présence a été observée avec l'éthyl-2 butanal, le phénylacétaldéhyde et le diphénylacétaldéhyde.

Enfin, par addition photochimique de l'isobutanal sur l'octène-1, à côté du diméthyl-2.2 décanal et de la méthyl-2 undécanone-3, produits normalement attendus ([3]) (rendement faible : 2 à 3 %, avec environ 3 fois plus d'aldéhyde que de cétone d'addition), on isole le nonanal (en proportion aussi importante que l'ensemble des deux autres composés) formé par addition du radical formyle sur l'octène.

(*p-menthène*-1 yl-7) *méthanal* (VIII *a*), $C_{11}H_{18}O$; $n_D^{20} = 1,4760$; $d_4^{20} = 0,932$; $(\alpha)_D = -84^o$. Calculé %, C 79,46 ; H 10,91 ; trouvé %, C 79,31 ; H 10,79.

Spectre de masse : pic moléculaire à 166.

Spectre de RMN :

— 1 triplet centré à $9,56.10^{-6}$ (J = 2,5 Hz) : 1 proton aldéhydique;

— 1 massif à $5,6.10^{-6}$: 1 H oléfinique;

— 1 doublet centré à $0,9.10^{-6}$ (J = 6 Hz) : 1 isopropyle;

— 1 multiplet à $2,96.10^{-6}$: méthylène en α du —CHO.

Semicarbazone: $C_{12}H_{21}N_3O$, F 200° (éthanol). Calculé %, C 64,54; H 9,48; N 18,82; trouvé %, C 64,50; H 9,47; N 18,81.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

([1]) R. Lalande, B. Paskoff et M. Cazaux, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1083.

([2]) R. Lalande, M. J. Bourgeois et Y. Bazile, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 525.

([3]) R. Lalande, M. J. Bourgeois et Y. Bazile (à paraître).

([4]) B. Paskoff, M. Cazaux et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2946.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de transfert homolytique intramoléculaire d'hydrogène* 1,5 *et* 1,6 *en série aliphatique.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Nedelec**, **Michel Gruselle** et **Daniel Lefort**, présentée par M. Henri Normant.

En créant un radical libre primaire sur une longue chaîne aliphatique par décarboxylation d'un peracide, des transferts homolytiques d'hydrogène 1,5 et 1,6 ont été mis en évidence; le premier est environ 3 fois plus important que le second et le rapport des deux est très peu influencé par la température.

Les transferts homolytiques intramoléculaires d'hydrogène sont des processus bien connus ([1]) et ont été particulièrement étudiés lorsque l'hydrogène est transféré d'un atome de carbone sur une hétéroatome; cet hétéroatome est l'oxygène dans le cas de la réaction de Barton ([2]), de la décomposition des hypochlorites [([3]), ([4])], de l'oxydation des alcools par le tétraacétate de plomb [([5]), ([6])], de la réaction de peroxydes en présence de sels métalliques [([7]), ([8])], ou l'azote dans le cas de la réaction de Hofman-Loffler ([9]) et de processus analogues [([10]), ([11]), ([12])]. Les transferts homolytiques d'hydrogène, de carbone à carbone, ont été moins étudiés mais toutefois ont été mis en évidence à plusieurs reprises [([10]), ([13]) à ([16])]. En général, les transferts 1,5, c'est-à-dire faisant intervenir une état de transition à 6 éléments sont les plus favorables; cependant des transferts 1,6 (état de transition à 7 éléments) ont été signalés surtout dans le cas de migration d'hydrogène d'un carbone sur un hétéroatome [([3]), à ([5]), ([9]), ([11]), ([17]), ([18])].

Nous avons pensé que la décomposition thermique des peracides aliphatiques à longue chaîne était également susceptible de donner lieu aux transferts homolytiques intramoléculaires d'hydrogène de carbone à carbone et qu'elle permettrait ainsi d'étudier commodément et avec précision ces transferts.

En effet, l'un de nous a montré précédemment ([19]) qu'un peracide aliphatique, à ébullition d'une solution dans un hydrocarbure, se décarboxyle selon un processus radicalaire en chaîne :

$$\text{(1)} \qquad R{-}CH_2{-}CO_3H \rightarrow R{-}CH_2{-}CO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH,$$

$$\text{(2)} \qquad R{-}CH_2{-}CO_2^{\bullet} \rightarrow \underset{(a)}{R{-}CH_2^{\bullet}} + CO_2,$$

$$\text{(3)} \qquad R{-}CH_2^{\bullet} + R{-}CH_2{-}CO_3H \rightarrow R{-}CH_2OH + R{-}CH_2{-}CO_2^{\bullet}.$$

On pouvait donc penser que, dans certaines conditions de concentration en peracide, le radical *a* était susceptible d'une part de donner

lieu à la réaction (3) et d'autre part, de s'isomériser en radical secondaire (*b*) :

$$(4)\qquad R—\dot{C}H_2 \rightarrow R'—\underset{H\cdots\dot{C}H_2—}{CH}\;\overset{\frown}{\quad}(CH_2)_n \rightarrow \underset{(b)}{R'—\dot{C}H—(CH_2)_n—CH_3},$$

lequel réagissant avec une molécule de peracide conduirait à un alcool secondaire :

$$(5)\qquad R'—\dot{C}H—(CH_2)_n—CH_3 \xrightarrow{R—CH_2—CO_3H} R'—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—(CH_2)_n—CH_3.$$

La position de OH dans la chaîne permettrait alors d'identifier le radical (*b*) et de donner des informations sur les caractéristiques du transfert homolytique intramoléculaire (4).

Effectivement, la décomposition de l'acide peroxydodécanoïque en solution 0,05 M/l dans l'heptane à ébullition (97°) conduit à un mélange dont la composition (% en poids) est la suivante :

$CH_3—(CH_2)_{10}—COOH$ [20]	12
$CH_3—(CH_2)_9—CH_2OH$	58
$CH_3—(CH_2)_5—CH(OH)—(CH_2)_3—CH_3$ [21]	18 (total des deux)
$CH_3—(CH_2)_4—CH(OH)—(CH_2)_4—CH_3$ [21]	
Hydrocarbures (produits de terminaison de chaîne)	12

De la même façon, par décarboxylation des acides peroxyoctanoïque et peroxytétradécanoïque on obtient, à côté des acides et alcools primaires correspondants, respectivement les heptanols-2 et -3 et les tridécanols -5 et -6. Aucun alcool provenant de transferts 1,3 ou 1,4 n'a été identifié.

TABLEAU

Acide peroxydodécanoïque. Influence de la concentration initiale en peracide et de la température sur le rapport alcool primaire/somme des alcools secondaires

Concentration (mole/l)	Température 36° Pentane	69° Hexane	97° Heptane	125° Octane
0,1	32	8,8	4,6	4,2
0,05	31	7,6	3,2	2,4
0,01	30	4,3	2,3	1,1

La spécificité de la réaction qui conduit aux alcools secondaires en 5 et 6 par rapport au carbone initialement radicalaire est déjà un argument en faveur d'un processus intramoléculaire [(4) puis (5)]. A ceci s'ajoute l'observation suivante : la diminution de la concentration initiale en peracide favorise la formation des alcools secondaires (tableau) confirmant ainsi leur origine intramoléculaire.

Le résultats de ce tableau montrent également que la quantité d'alcools secondaires augmente avec l'élévation de la température; ceci est compatible avec ce que l'on sait de l'influence relative de la température sur les processus *mono* et bimoléculaire ([1]).

Nous avons aussi déterminé le rapport des alcools secondaires résultant des transferts 1,5 et 1,6 à diverses températures et concentrations. Cette étude effectuée sur les produits de décomposition de l'acide peroxydodécanoïque montre que le rapport ([22]) R = undécanol-5/undécanol-6 ne varie pas avec la concentration initiale en peracide (R = 3,34 pour les concentrations allant de 0,01 à 0,14; T = 96°C) et diminue très légèrement quand on augmente la température (R = 3,45 à 69°; 3,35 à 97°; 3,2 à 125°; précision sur R : $\pm$ 0,1). Ces valeurs permettent de calculer une différence d'énergies d'activation $\Delta E = E_{1,6} - E_{1,5}$ de 154 cal/mole ($\pm$ 13) et un rapport des facteurs préexponentiels $A_{1,5}/A_{1,6} = 2{,}2$ ([23]).

Cette faible différence d'énergies d'activation, en accord avec de précédentes observation ([3]), traduit le fait que la prépondérance du transfert 1,5 par rapport au transfert 1,6 est une conséquence non pas de différences de réactivités entre les atomes d'hydrogène (5 ou 6) par rapport au radical libre primaire mais de la différence de géométrie des états de transition qui est traduite principalement par le facteur préexponentiel.

En conclusion, nous constatons que :

— lorsque les conditions réactionnelles s'y prêtent, les transferts d'hydrogène homolytiques intramoléculaires de carbone à carbone sont des processus dont l'importance est loin d'être négligeable comparativement aux réactions intermoléculaires;

— lorsque la chaîne hydrocarbonée est suffisamment longue, les transferts 1,6 (état de transition à 7 éléments) ont lieu de façon appréciable, puisqu'ils représentent environ 25 % des transferts 1,5. Par contre, aucun autre transfert n'est décelé.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) (*a*) K. HEUSLER et J. KALDOVA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 3, 1964, p. 525; (*b*) R. FREIDLINA dans *Advances in Free-Radical Chemistry* de G. WILLIAMS, I, Logos Press, 1965, p. 211; (*c*) A. BECKWITH dans *Essays on Free-Radical Chemistry*, Special publication 24, The chemical Society, London, 1970, p. 239.

(2) R. HESSE dans *Advances in Free-Radical Chemistry* de G. WILLIAMS, III, Logos Press, 1969, p. 83.

(3) C. WALLING et A. PADWA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1597.

([4]) (*a*) A. Cope, R. Bly, M. Martin et R. Petterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3111; (*b*) A. Cope, M. Mc Kervey, N. Weinshenker et R. Kinnel, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2918.

([5]) A. Cope, M. Gordon, S. Moon et C. Ho Park, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3119.

([6]) V. Micovic, R. Mamuzic, D. Jermic et M. Mihailovic, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2279.

([7]) A. Acott et A. Beckwith, *Austr. J. Chem.*, 17, 1964, p. 1342.

([8]) J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1958.

([9]) E. Corey et W. Hertler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1657.

([10]) R. Neale, N. Marcus et R. Schepers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3051.

([11]) A. Beckwith et J. Goodrich, *Austr. J. Chem.*, 18, 1965, p. 747.

([12]) Y. Chow et T. Joseph, *Chem. Comm.*, 1969, p. 490.

([13]) S. Aminov, A. Terent'ev et K. Freidlina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1965 p. 1855.

([14]) J. Kochi et R. Gilliom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5251.

([15]) E. Hardwidge, C. Larson et B. Rabinovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, n° 11, 1970, p. 3278.

([16]) A. Fish, *Quart. Rev.*, 18, 1964, p. 243.

([17]) D. Barton, G. Ramsay et D. Wege, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 1915.

([18]) D. Barton et J. Hanson, *Chem. Comm.*, 1965, p. 117.

([19]) D. Lefort, C. Paquot et J. Sorba, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1385.

([20]) Cet acide provient du peracide selon le schéma global

$$R—CO_3H \rightarrow R—CO_2H + 1/2\ O_2$$

sans préjuger du mécanisme.

([21]) Identifié par spectrométrie de masse et CPG.

([22]) Les alcools sont dosés par CPG sur colonne capillaire de 100 m de long (Carbowax 600) avec étalonnage.

([23]) Cette valeur correspond à $\Delta\,(\Delta S^{\neq}) = 1{,}56$ u. é.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2 à 8, rue Henri-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation photosensibilisée du diméthyl-1.4 naphtalène : le photooxyde et sa photo-isomérisation.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy, Dominique Maurette** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxygénation du diméthyl-1.4 naphtalène, **5**, photosensibilisée par le rose Bengale, fournit un photooxyde **6** isolable, mais qui se dissocie dès la température ambiante. Sous irradiation ultraviolette, ce photooxyde se transforme en un bis-époxyde, **7**, qui subit facilement une double isomérisation aboutissant au diméthyl-1.4 naphtalènediol-2.3, **11**. En revanche, l'irradiation directe de **5**, en présence d'air, s'accompagne d'une oxydation partielle de l'un des méthyles.

Nos études antérieures sur la photooxygénation des anthracènes disubstitués en 1 et 4 ont montré que les substituants méthyles sont nettement moins favorisants que les méthoxyles pour l'addition transannulaire en 1-4 de la molécule d'oxygène excitée. En effet, alors que cette addition est intégrale chez les diméthoxy-1.4 anthracènes **1** *a* et **1** *b* (1), leurs analogues diméthylés **2** *a* et **2** *b* conduisent à des mélanges de photooxydes isomères en 1-4 et 9-10 (2). Il fallait évidemment s'attendre, de même, à une diminution de la réactivité en passant des diméthoxy-1.4 naphtalènes **3** *a* (3) et **3** *b* (4), également photooxydables, au diméthyl-1.4 naphtalène, **5**. Nous avons établi, toutefois, que ce dernier hydrocarbure est apte à donner un photooxyde isolable.

Nous avons opéré par oxygénation photosensibilisée par le rose Bengale et sans irradier l'hydrocarbure lui-même, dans des conditions voisines de celles qui furent utilisées pour les diméthyl-1.4 anthracènes [*voir* (2)].

Une solution méthanolique de **5** (0,2 cm^3 dans 15 cm^3 de CH_3OH; c : $8,3.10^{-2}$ mole/l) additionnée de rose Bengale (c : $2,3.10^{-4}$ mole/l), qu'on maintient vers + 8°C et dans laquelle barbote de l'oxygène, est irradiée durant 5 h par un arc au mercure haute pression « Philips S. P. 500 » dont l'émission au-dessous de λ = 460 nm est arrêtée par un filtre en verre « Sovirel V. J. 49 ». Une chromatographie sur couches minces de silice « Merck GF 254 », avec élution au benzène, permet ensuite de séparer le photooxyde **6** de l'hydrocarbure restant (p = 0,15 g; Rdt 66 %); il se présente en cristaux incolores, $C_{12}H_{12}O_2$, F_{inst} 84-85°C (décomp.), qui s'altèrent du fait de la dissociation dès la température ordinaire.

Une série d'essais effectués dans les conditions précédentes entre — 25 et + 22°C nous a permis de mettre en évidence pour cette photooxy-

dation un optimum de température qu'on situe entre + 5 et + 10°C et qui s'explique sans doute par un ralentissement de l'addition lorsque la température s'abaisse [*voir* (5)] et par une accélération de la dissociation du photooxyde lorsqu'elle s'élève. La dissociation qui régénère l'hydrocarbure **5** s'effectue en effet à vitesse appréciable à température ambiante (20°C) dans des solvants tels que le méthanol ou l'éther puisque les proportions de photooxyde dissocié atteignent près de 20 % après 2 h et

près de 45 % après 5 h de conservation. En outre, on vérifie qu'elle constitue, dans ces conditions, le seul mode d'évolution du photooxyde **6**, alors que pour les analogues diméthoxylés **4** *a* et **4** *b*, elle peut se trouver concurrencée, plus ou moins complètement selon le solvant, par une ouverture du noyau oxygéné [*voir* (3), (4), (6)].

La structure endoperoxydique **6**, attribuée au produit de photooxydation, est confirmée par son spectre de RMN [dans $CDCl_3$ avec $\delta_{TMS} = 0$: 6 H des 2 CH_3 (s.) à $1{,}85.10^{-6}$; 2 H vinyliques en 2 et 3 (s.) à $6{,}65.10^{-6}$; 4 H aromatiques (s.) à $7{,}27.10^{-6}$]. En outre, dans l'acétate d'éthyle et en présence de Pt, issu de la réduction de l'oxyde, il fixe rapidement 2 molécules d'hydrogène en fournissant le diol tétrahydronaphtalénique *cis* **10**, $C_{12}H_{16}O_2$, F_{inst} 156-157°C (benzène-cyclohexane) [dans $CDCl_3$ avec $\delta_{TMS} = 0$: 6 H des 2 CH_3 (s.) à $1{,}51.10^{-6}$; 4 H en 2 et 3 (m.) à $1{,}95.10^{-6}$; 2 H des 2 OH (s.) à $2{,}25.10^{-6}$; 4 H aromatiques (m. du type AA'BB' à $7{,}45.10^{-6}$], qui est déshydraté quasi-intégralement en diméthyl-1.4 naphtalène lorsqu'on le traite par $SOCl_2$ en pyridine.

Le photooxyde **6** subit facilement la photo-isomérisation en bis-époxyde qui est générale chez les endoperoxydes alicycliques ([7]) et qui se produit aussi chez le photooxyde diméthoxylé simple **4** *b* ([4]). En se plaçant à — 50°C pour éviter la dissociation thermique et en irradiant par l'arc au mercure une solution très concentrée du photooxyde **6** dans l'éther, placée dans un tube en « Vycor », on observe la précipitation de cristaux incolores du bis-époxyde **7**, $C_{12}H_{12}O_2$, F_{inst} 130-132°C. Après disparition totale du photooxyde, la concentration de la solution fournit une seconde récolte de bis-époxyde (Rdt total ≈ 60 %) à côté d'une fraction très minoritaire d'hydrocarbure **5** (8 à 10 %), issu dans doute d'une photo-dissociation de **6**. Les cristaux isolés subissent une résinification assez rapide, mais il est cependant possible d'enregistrer un spectre de RMN qui s'accorde avec la constitution **7** [dans CD_3OD avec $\delta_{TMS} = 0$: 6 H des 2 CH_3 (s.) à $1,72.10^{-6}$; 2 H en 2 et 3 (s.) à $3,70.10^{-6}$; 4 H aromatiques (m. du type A_2B_2) centré à $7,60.10^{-6}$]. Leur altération doit résulter principalement d'un processus d'isomérisation dont le terme ultime est le diphénol **11**. Ce dernier peut d'ailleurs être obtenu lorsqu'on traite à froid le bis-époxyde **7** en solution benzénique par $MgBr_2$ dans l'éther (Rdt 90 %) et on vérifie que son spectre de RMN apparaît quand on chauffe le bis-époxyde en méthanol deutérié vers 60°C; il se présente en cristaux incolores, $C_{12}H_{12}O_2$, F_{inst} 161-162°C (sublimation) [dans $CDCl_3$ avec $\delta_{TMS} = 0$: 6 H des 2 CH_3 (s.) à $2,55.10^{-6}$; 2 H des 2 OH (m. élargi) à $5,2.10^{-6}$; 4 H aromatiques (m. du type AA'XX') à $7,7.10^{-6}$]. Son dérivé diacétylé **12**, $C_{16}H_{16}O_4$, cristaux incolores, F_{inst} 140-141°C (sublimation), se forme de même par action sur le bis-époxyde **7** d'anhydride acétique additionné de 1 % de H_2SO_4 conc.

La photo-isomérisation rapide en bis-époxyde **7** laissait peu d'espoir d'obtenir l'endoperoxyde **6** par photooxygénation *directe* (sans photosensibilisateur externe) du diméthyl-1.4 naphtalène d'autant que ce dernier est peu réactif. Nous avons toutefois soumis à l'irradiation de l'arc au mercure des solutions de **5**, contenues dans des récipients de « Pyrex » ($\lambda_{trans} > 290$ nm) pour limiter l'absorption d'énergie par le photooxyde éventuellement formé. Dans ces conditions, la photooxygénation ne s'effectuait pas notablement, mais on a décelé une oxydation photochimique partielle de l'un des groupes méthyle. Ainsi dans l'éther, après 6 h d'irradiation, on séparait à côté d'hydrocarbure inchangé deux composés en faibles proportions, le méthyl-4 naphtalènecarbaldéhyde-1, **8**, F_{inst} 33-34°C [F d'après ([8]), 33,5-34°C] (2 % environ) et le méthyl-4 naphtalène-1-méthanol, **9**, F_{inst} 73-74°C [F d'après ([8]), 74°C] (4 % environ). Une même oxydation du substituant méthyle a été constatée chez le toluène soumis à une irradiation directe ([9]). Elle impliquerait l'excitation d'un complexe de transfert de charge hydrocarbure-oxygène; en tout cas, les auteurs excluent une intervention de l'oxygène singulet dans la réaction. Une conclusion analogue se dégage de nos résultats

qui mettent ainsi en évidence deux processus distincts d'oxydation photochimique du diméthyl-1.4 naphtalène.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) CH. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J.-J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5031.

(2) J. RIGAUDY, J. GUILLAUME et D. MAURETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 144.

(3) J. RIGAUDY, C. DELÉTANG et J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1435.

(4) J. RIGAUDY, C. DELÉTANG et J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 344.

(5) G. O. SCHENCK et E. KOCH, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 170.

(6) J. RIGAUDY et J.-J. BASSELIER, *Pure and Applied Chem.*, Suppl., Conférences présentées au XXIIIe Congrès I. U. P. A. C., Boston, 1971, vol. 1, p. 383.

(7) K. K. MAHESHWARI, P. DE MAYO et D. WIEGAND, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3265.

(8) K. ZIEGLER et P. TIEMANN, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 3406.

(9) KEI SIN WEI et A. H. ADELMAN, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3297.

E. R. A.
« Oxydation chimique et photochimique »,
Laboratoire de Chimie organique de l'E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude infrarouge de la bande d'absorption des décalols-2 axial et équatorial dans la région des fréquences d'allongement de la liaison* OH. Note (*) de Mlle **Maryvonne Moner** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

Attribution des fréquences d'absorption aux différents rotamères résultant de la rotation de l'hydrogène du groupement OH autour de l'oxygène.

On connaît de nombreux exemples où la bande d'absorption de l'hydroxyle d'alcools saturés, dans des conditions où la formation d'associations moléculaires n'est pas possible, se présente sous forme, soit d'un doublet, soit d'une bande asymétrique [(1), (2)]. Plusieurs interprétations ont été données de ce phénomène, il semble toutefois que la plus vraisemblable due à Oki et Iwamura (3) a pour base l'hétérogénéité conformationnelle. Ces auteurs ont en effet attribué la non-symétrie de la bande d'absorption des OH libres à la présence d'isomères (rotamères) résultant de la rotation de l'hydrogène du groupement OH autour de l'oxygène. La bande observée résulte de la superposition des bandes d'absorption symétriques des différents rotamères. Ces rotamères auraient des valeurs d'énergie identiques ou différentes. L'hypothèse majeure de cette interprétation est que la fréquence d'absorption de l'hydroxyle est seulement déterminée par son environnement immédiat et non par d'autres facteurs structuraux. Des fréquences d'absorption ont été attribuées à chacun des rotamères A, B et C représentés sur la figure 1, elles ont été déduites des spectres infrarouges des alcools aliphatiques.

Joris et Schleyer (4) ont repris l'interprétation des auteurs japonais et l'ont étendue à toute une série d'alcools cyclaniques. Par comparaison des spectres des décalols-8 *cis* et *trans*, et du cholestanol-5 α; ils ont attribué à un rotamère du type D, l'absorption à 3 629-3 621 cm^{-1}. Ce type de rotamère se retrouve pour tous les alcools cycliques secondaires de configuration axiale.

On voit l'intérêt que présente la détermination de la fréquence d'absorption propre à chaque rotamère dans la mesure du $\Delta\nu_{OH}$ qui résulte de la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. En effet, lorsque la position relative des atomes (autres que l'hydrogène) qui entrent en jeu dans cette liaison est fixée, la conformation du rotamère OH qui intervient pour former la liaison, en découle automatiquement et c'est sa fréquence propre qu'il est préférable d'utiliser, si elle est connue, pour définir le $\delta\nu_{OH}$. C'est pourquoi en vue d'une étude (7) comportant l'évaluation des $\Delta\nu_{OH}$

résultant de la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire pour des décalols-2 α-substitués, il importait de connaître les fréquences d'absorption ν_{OH} des différents rotamères des décalols-2 *a* et -2 *e*.

Type A 3624-3626 cm^{-1}

Type B 3627 cm^{-1}

Type C 3617 cm^{-1}

Type D 3629-3621 cm^{-1}

Fig. 1

Décalol-2 *e* :	R = R′ = H.	
Méthyl-1 *a* décalol-2 *e* :	R = CH_3,	R′ = H.
Méthyl-3 *e* décalol-2 *e* :	R = H,	R′ = CH_3.

Pour cela nous avons, à partir du spectre infrarouge de ces alcools qui présentent des bandes d'absorption ν_{OH} dissymétriques, tracé pour ces bandes log I^0/I en fonction de la fréquence et effectué la décomposition graphique ([5]) de la surface plus ou moins asymétrique ainsi obtenue en ses composantes symétriques. Chaque composante représente alors l'absorption d'un des rotamères dont la fréquence maximale peut ainsi être approximativement déterminée. Nous nous sommes ensuite basés sur les résultats d'Oki et Iwamura d'une part et de Joris et Schleyer d'autre part, pour attribuer ces fréquences d'absorption aux différents rotamères envisagés.

TABLEAU

Structure	Nombre de rotamères	Type	ε_{max} (*)	ν_{OH} (cm^{-1})	α/β (**)
ol-2 *a*	3	2 B 1 D	88	3 627,5	0,80
ol-2 *e*	3	2 B 1 C	64 –	3 624 3 614-3 620	0,65 –
Me-1 *a*, ol-2 *e*	3	2 B 1 C	3 624 3 614	– –	0,74 –
Me-3 *e*, ol-2 *e*	3	2 B 1 C	3 628,5 3 612	– –	0,45 –

(*) Enregistrement sur spectromètre « Perkin-Elmer 225 »; $C \simeq 5.10^{-3}$ mole/l; solvant : CCl_4; ε : coefficient d'absorption moléculaire,

$$\varepsilon = \frac{1}{C x l} \text{Log} \frac{I^0}{I}.$$

(**) α/β est le rapport des deux segments déterminés à mi-hauteur de bande par le tracé de la bande d'absorption vers les hautes fréquences et la droite qui joint la ligne de base au maximum d'absorption pour α et cette même droite et le tracé de la bande d'absorption vers les basses fréquences pour β (schéma ci-dessous *fig.* 2).

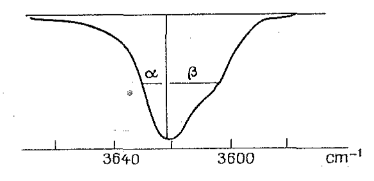


Fig. 2

Nous avons résumé sur le tableau les données relatives à l'absorption ν_{OH} des décalols-2 axial et équatorial, ainsi que celles des méthyl-1 *a* et méthyl-3 *e* décalols-2 *e* que nous avons utilisés à titre comparatif.

Décalol-2 axial. — On peut envisager pour le décalol-2 *a* l'existence de trois rotamères : les deux rotamères de type B et le rotamère de type D (*fig.* 1) La faible dissymétrie de la bande d'absorption peut s'expliquer par le fait que les trois rotamères absorbent à des fréquences voisines. Ceci est en bon accord avec les fréquences d'absorption proposées par Schleyer pour les rotamères B et D.

Décalol-2 équatorial. — La décomposition graphique de la bande d'absorption du décalol-2 *e* donne une bande importante avec un maximum à 3 624 cm^{-1} et une bande faible avec un maximum entre 3 614 et 3 620 cm^{-1}.

On peut attribuer au décalol-2 *e* trois isomères de rotation *b*, *b'* et *c* (*fig.* 1). Les rotamères *b* et *b'* ont la même énergie. Ce sont des rotamères

du type B pour lesquels on doit s'attendre à un maximum d'absorption vers 3 627 cm^{-1} et auxquels nous attribuons donc le maximum à 3 624 cm^{-1} de la composante la plus importante de la bande d'absorption. Le maximum d'absorption du rotamère *c* doit se situer vers 3 617 cm^{-1}; nous lui attribuons la composante mineure à 3 620-3 614 cm^{-1}.

Ces attributions ont été vérifiées par l'étude de la bande d'absorption ν_{OH} des méthyl-1 *a* décalol-2 *e* et méthyl-3 *e* décalol-2 *e* [6]. L'introduction d'un méthyle sur le carbone C_3 en position équatoriale défavorise l'isomère de rotation *b'* (*fig.* 1), $R' = CH_3$, $R = H$) par interaction de l'hydroxyle avec le méthyle équatorial en position 3. Au contraire, les isomères *b* et *c* ne sont pas perturbés. On doit donc s'attendre à une diminution de la bande à 3 624 cm^{-1}. La décomposition graphique du spectre du méthyl-3 *e* décalol-2 *e* permet en effet d'observer une diminution notable de l'absorption du côté des hautes fréquences, alors que l'absorption vers les basses fréquences correspondant au rotamère *c* croît nettement.

Par contre, l'introduction d'un méthyle axial sur le carbone C_1 (*fig.* 1, $R' = H$, $R—CH_3$) doit défavoriser le rotamère *c* (*fig*). C'est bien ce qu'indique le spectre méthyl-1 *a* décalol-2 *e*. L'absorption ν_{OH} de ce composé dont le maximum se situe à 3 624 cm^{-1}, se présente sous forme d'une bande plus symétrique, montrant une proportion plus faible du rotamère absorbant du côté des basses fréquences. Ces résultats corroborent les attributions de fréquences d'absorption aux rotamères du décalol-2 *e* (tableau).

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) R. Picollini et S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, 1959, p. 4.
(2) H. S. Aaron, C. P. Ferguson, et C. P. Rader, *J. Amer. Chem. Soc.*,89, 1967, p. 1431.
(3) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 950.
(4) L. Joris, P. R. von Schleyer et E. Osawa, *Tetrahedron*, 34, 1968, p. 4759.
(5) N. Mori, S. Omura, N. Kobayashi et Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1965, p. 2149.
(6) L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3199.
(7) M. Moner, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Laboratoire
Associé au C. N. R. S. n° 161,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sublimation du krypton à très basse température.*

Note (*) de MM. **Claude Boiziau** et **Robert Nuvolone**, présentée par M. Francis Perrin.

La tension de vapeur du krypton et son énergie d'activation de sublimation ont été mesurées, à l'aide d'une balance à quartz résonnant, entre 30 et 45°K. La forme des lobes de sublimation obtenus ne semble pas suivre la loi de Lambert.

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 1. Quatre balances à quartz résonnant [1], I, III, IV et V, de sensibilité dynamique $dm/dt = 10^{-12}$ g/s, permettent, par la mesure de leur fréquence de résonance F, de connaître la variation du nombre d'atomes n de masse molaire M condensés par unité de surface :

$$\frac{dn}{dt} = -1{,}08.10^{16}\,\frac{1}{\mathrm{M}}\,\frac{d\mathrm{F}}{dt} \quad (\text{atomes.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}).$$

En faisant varier la température T du quartz I, grâce à la résistance R, il est possible d'étudier l'évolution des conditions de sublimation d'un cristal formé par condensation d'un faisceau de gaz sur l'électrode supérieure de ce quartz. La température T est mesurée simultanément par le thermocouple T 1 et le quartz II, réalisé pour être beaucoup plus sensible aux variations de température qu'aux variations de masse.

Sublimation d'un cristal de krypton. — Le cristal de krypton a été obtenu par condensation sur l'électrode du quartz I d'un faisceau atomique fourni par la source SI à partir d'un réservoir de gaz pur à 0,1 ‰ près, la pression étant toujours inférieure à 10^{-7} N.m^{-2} dans le volume expérimental. Puis, la source SI étant fermée, nous avons observé l'évolution de la fréquence de résonance du quartz I pour une série de paliers de température, dans une gamme allant de 30 à 45°K. Simultanément, nous observions l'évolution des fréquences des quartz III, IV, V, afin d'obtenir trois points caractéristiques des lobes de répartition spatiale des atomes sublimés.

Vitesse de sublimation $(dn/dt)_s$ (*fig.* 2). — La courbe obtenue

$$\log_{10}\left(\frac{dn}{dt}\right)_s = f\left(\frac{1}{\mathrm{T}}\right)$$

est rectiligne pour T > 35°K, puis s'incurve pour les températures plus basses.

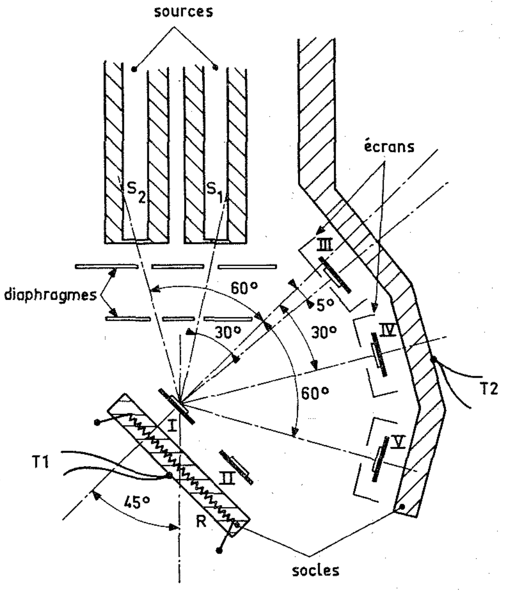


Fig. 1

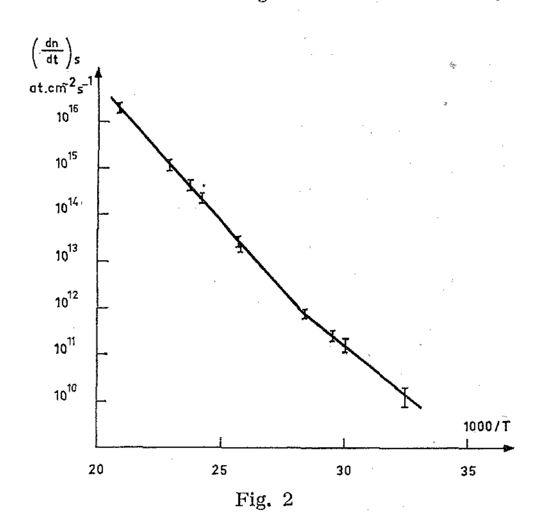


Fig. 2

Énergie d'activation de sublimation. — Cette grandeur est calculée à partir de la pente de la courbe précédente. Pour les températures supérieures à 35°K, elle est constante et égale à 2 410 ± 70 cal/mole. Par contre, pour les températures plus basses, sa valeur semble devenir fonction de

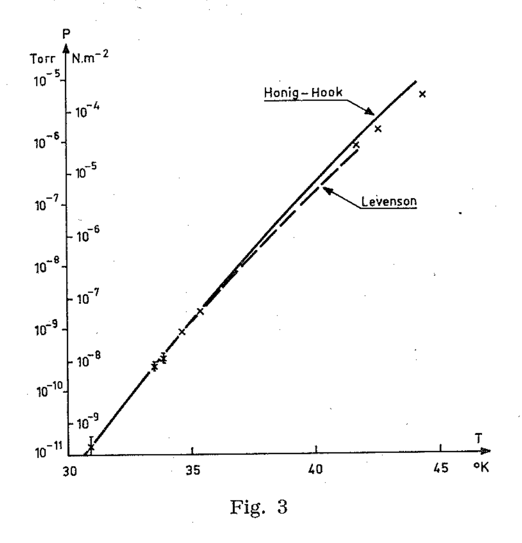


Fig. 3

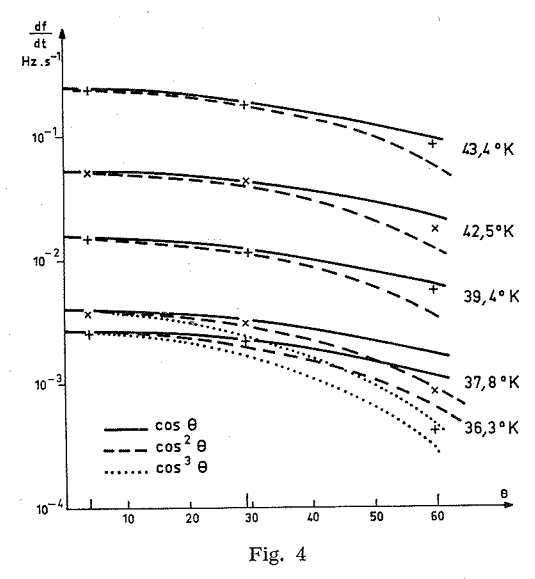


Fig. 4

la température. Des mesures à plus basse température doivent permettre de préciser la forme de la courbe.

Pression de vapeur saturante P_{vs}. — Pour chaque valeur T de la température, et m étant la masse d'un atome, nous utilisons la relation classique

$$P_{vs} = \sqrt{2\pi m k T}\left(\frac{dn}{dt}\right)_s.$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3, montrant un accord acceptable avec les extrapolations théoriques de Honig et Hook [2] et les résultats expérimentaux de Levenson [3] tout en prolongeant ces derniers vers les basses températures.

Répartition spatiale des atomes sublimés (*fig.* 4). — Les mesures sont réalisées sur les quartz III, IV et V. A une température qui se trouve être inférieure à la température de Debye du cristal (pour le krypton, $T_D = 64^\circ K$), les nombres d'atomes recueillis par ces quartz montrent que la répartition spatiale des atomes sublimés par le quartz I doit se situer entre la loi de Lambert (loi du cosinus) et une courbe en cosinus carré. Toutefois, les mesures sont faites dans une plage de température trop étroite pour préciser si cette dernière influe sur l'écart par rapport à la loi de Lambert.

Conclusion. — Bien que ces résultats aient à être confirmés par des mesures dans une plage plus étendue de température, ils montrent sans ambiguïté que, pour $T < T_D$, la valeur du rapport entre la composante normale à la surface et la composante tangentielle de la quantité de mouvement transmise par le cristal à l'atome sublimé est supérieure à celle qui découle de la loi de Lambert, et sans doute d'autant plus que T/T_D est plus petit. Cette anomalie aux très basses températures est peut-être à rapprocher de celle que nous constatons par ailleurs pour l'énergie d'activation de sublimation.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) R. Nuvolone et C. Boiziau, *Réalisation d'une balance à quartz de grande sensibilité* (*Séminaire sur le contrôle continu des dépositions sous vide*, Genève, 21-22 juin 1971).

(2) R. E. Honig et H. O. Hook, *Vapour pressure data for some common gases* (*R. C. A. Review*, 21, 1960, p. 360).

(3) L. L. Levenson, *Contribution à l'étude thermodynamique et cinétique de l'argon, du krypton et du xénon à très basse température* (*Thèse* n° 387, Faculté des Sciences d'Orsay, 28 juin 1968).

Service de Physique atomique,
Section d'Études
des Interactions Gaz-Solide,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur la stabilité du complexe aurodithiocyanate.* Note (*) de Mme **Anne de Cugnac-Pailliotet** et M. **Jacques Pouradier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les études thermodynamiques concernant le complexe aurodithiocyanate $Au(SCN)_2^-$ ont toutes été effectuées à la température ambiante [(1) à (4)] et, à notre connaissance, aucun travail n'a envisagé l'influence de la température sur la stabilité de ce complexe.

Technique opératoire. — Le comportement du système or (I)-thiocyanate en solution aqueuse a été étudié potentiométriquement à l'aide de la pile :

Électrode d'or	Solution aqueuse d'or (I) en présence d'un excès de thiocyanate	Électrode au calomel (pont de nitrate de potassium)

Le potentiel de l'électrode d'or est long à se stabiliser, surtout lorsque les solutions sont diluées, et il est nécessaire d'en suivre l'évolution jusqu'à obtention de valeurs constantes, ce qui peut demander plusieurs heures. Il ne faut cependant pas prolonger indûment les mesures (les sels aureux en solution ayant tendance à se décomposer spontanément).

Les solutions étudiées étaient préparées extemporanément en réduisant un aurichlorure alcalin stabilisé par un excès de chlorure, le réducteur étant soit du trichlorure de titane, soit le thiocyanate lui-même. Leurs compositions, variables d'un essai à l'autre, étaient comprises entre les limites suivantes :

Or (I) total	10^{-6} à 8.10^{-4} M
Thiocyanate total	10^{-4} à 8.10^{-1} M

avec un rapport thiocyanate/or toujours supérieur à 5 afin d'empêcher les dismutations trop rapides (2).

Le pH des solutions était ajusté à $5,5 \pm 0,1$. Cette valeur a été adoptée après des essais préliminaires qui avaient prouvé l'invariance des résultats entre pH 2 et 7 : dans cet intervalle l'ionisation des divers solutés est complète et le milieu est suffisamment acide pour que les mesures ne soient pas perturbées par la formation de complexes hydroxylés de l'or (I) (5).

Les solutions étaient placées dans une cellule thermorégulée à $\pm 0,5$°C; elles étaient maintenues sous atmosphère inerte (azote R) pendant toute la durée des mesures pour éviter l'oxydation du thiocyanate.

Les composés étudiés présentant une certaine photosensibilité [(3), (5)], les expériences ont été faites en lumière atténuée (lampe à incandescence).

L'électrode au calomel a été étalonnée aux températures expérimentées par association avec une électrode Ag/AgCl pour des mesures sur des solutions de p_{Ag} connus.

Les solutés en présence étant en quasi-totalité des sels 1-1 de coefficients d'activité très voisins aux concentrations envisagées, on a attribué à chaque ion le coefficient d'activité qu'aurait le constituant principal dans une solution de ce sel de force ionique identique.

Les potentiels de jonction liquide, qui le plus souvent sont inférieurs à 2 mV, ont été évalués à l'aide de la formule de Henderson.

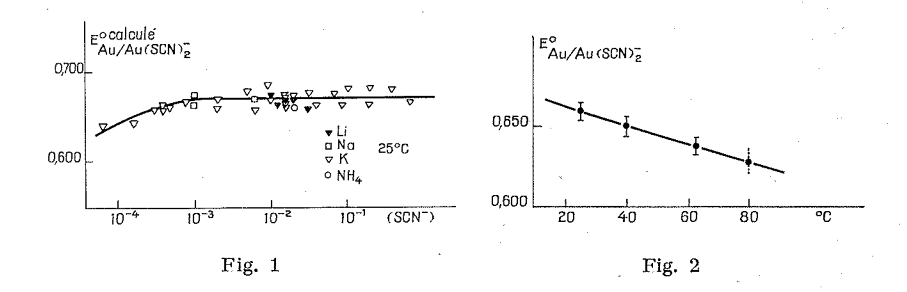


Fig. 1 Fig. 2

Résultats expérimentaux et interprétation. — Le potentiel pris par l'électrode d'or est relié aux activités des ions Au $(SCN)_2^-$ et SCN^- libres par l'équation

$$E_{Au} = E^0_{Au/Au(SCN)_2^-} + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{[Au(SCN)_2^-]}{[SCN^-]^2}.$$

Le report des données expérimentales dans cette équation permet de calculer le potentiel standard de Au $(SCN)_2^-$ si ce composé est le seul complexe de l'or (I) en solution, l'invariance des valeurs obtenues vis-à-vis des concentrations des divers solutés étant une preuve *a posteriori* de la prédominance de ce complexe.

En fait, les valeurs de $E^0_{Au/Au(SCN)_2^-}$ calculées en assimilant l'activité de Au $(SCN)_2^-$ à celle de l'or total (avec la réserve mentionnée ci-après) ne sont indépendantes de la composition de la solution que lorsque la concentration en thiocyanate libre est supérieure à une certaine limite voisine de 10^{-3} à 25°C et de 3.10^{-4} à 65°C (*fig.* 1).

La baisse des potentiels calculés en dessous de cette limite peut être due à :

a. un défaut d'équilibre de l'électrode d'or;

b. l'interférence d'un système oxydoréducteur parasite;

c. la présence d'un complexe moins riche en thiocyanate que Au $(SCN)_2^-$, par exemple un complexe mixte type Au $(SCN)Cl^-$.

Aucun argument péremptoire ne permet actuellement de choisir entre ces interprétations, le déplacement du seuil en fonction de la température étant cependant plus favorable à la première.

L'invariance des résultats dans un domaine étendu de concentrations justifie l'hypothèse à la base des calculs et montre que les potentiels déterminés le long de la partie plate sont représentatifs de $Au(SCN)_2^-$. Les expériences faites avec des sels de lithium, sodium, potassium, ammonium, n'ayant révélé aucune influence significative du cation, il a été possible de grouper tous les résultats correspondant à une même température et les valeurs ainsi rassemblées définissent des ensembles approximativement gaussiens dont les moyennes et les écarts type (σ) sont indiqués dans le tableau (les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode à hydrogène normale à la même température).

Remarque. — Les calculs doivent naturellement tenir compte de la présence des complexes $Au(CN)_2^-$ et $Au(SCN)(CN)^-$ lorsque l'aurichlorure est réduit par le thiocyanate [6].

	25°	40°	62°,5	80°
$E^0_{Au/Au(SCN)_2^-}$ (volt)	0,662	0,651	0,638	0,629
σ	0,009	0,006	0,005	–
Nombre de mesures indépendantes	29	8	10	1

DISCUSSION ET CONCLUSION. — Le potentiel standard obtenu à 25° coïncide avec celui déterminé précédemment par l'un de nous en collaboration avec M. C. Gadet [2]. Il s'accorde également avec la valeur (0,664V) que l'on peut déduire des données de Chr. Kiehl [3].

Il s'éloigne par contre notablement de celui proposé par N. Bjerrum et A. Kirschner [1], mais nous ne reviendrons pas sur ce désaccord qui a déjà été discuté [2].

L'accord entre des résultats obtenus à des forces ioniques très différentes justifie les hypothèses faites sur les coefficients d'activité des ions complexes. Il fournit également une base solide pour l'étude des autres complexes thiocyanés de l'or (I), [7].

L'écart type afférent aux mesures étant supérieur à 5 mV, on ne peut espérer définir avec précision la loi de variation du potentiel standard du système $Au/Au(SCN)_2^-$ en fonction de la température. On peut simplement obtenir une loi empirique approchée et en admettant une relation linéaire (*fig.* 2), les valeurs du tableau conduisent à l'équation :

$$E^0_{Au/Au(SCN)_2^-, t} = 0,661 - 6.10^{-4}(t - 25).$$

Dans la mesure où cette représentation est valable, on peut calculer l'enthalpie de formation du complexe aurodithiocyanate par application de la loi de Gibbs-Helmoltz.

La variation d'enthalpie ΔH accompagnant les réactions aux électrodes est liée aux données expérimentales par l'équation classique

$$\Delta H = -n F \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right],$$

où F est le faraday et n le nombre d'électrons intervenant dans la réaction.

En ajoutant à cette valeur l'enthalpie de formation des ions thiocyanate [17,2 kcal.mole^{-1} ([8])], on obtient pour $Au(SCN)_2^-$.

$$\Delta H_f^0 = 53,8 \pm 1 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

(*) Séance du 8 novembre 1971.

([1]) N. Bjerrum et A. Kirschner, *Mémoires de l'Académie royale des Sciences et des Lettres du Danemark*, Copenhague, section des sciences, 8e série V, no 1, 1918.

([2]) J. Pouradier et M. C. Gadet, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1467-1473.

([3]) Chr. Kiehl (*Z. Phys. Chem.*, 232, 1966, p. 384-390) donne pour constante de stabilité du complexe $Au(SCN)_2^-$ $9,57.10^{16}$ en adoptant 1,68 V^+ pour potentiel du système Au/Au^+. Compte tenu de l'activité des solutions étudiées par cet auteur, le rapprochement des deux valeurs ci-dessus conduit à $E^0 = 0,664$ V.

([4]) T. Habu, *Bull. Soc. Sci. Phot. Japan*, 14, 1964, p. 6-12.

([5]) M. C. Gadet et J. Pouradier, Résultats non publiés.

([6]) J. Pouradier, A. de Cugnac-Pailliotet et V. Pontoreau, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 865.

([7]) J. Pouradier, *Chimia*, 24, fasc. 10, 1970, 374-375.

([8]) *Technique de l'Ingénieur*, Paris, Constantes K 610.

Laboratoire de Recherches,
Société Kodak-Pathé,
28-30, *rue des Vignerons,*
94-*Vincennes,*
Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et caractérisation d'hétéropolyanions molybdiques substitués par un métal bivalent.* Note (*) de Mlle **Michèle Leyrie**, MM. **Michel Fournier** et **René Massart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode générale de préparation d'hétéropolyanions molybdiques substitués par un métal bivalent est décrite. Les courbes de titrage et l'analyse des sels d'ammonium conduisent aux formules $(SiMo_{11}M^{II}O_{39})(NH_4)_6$ et $(PMo_{11}M^{II}O_{40}H)(NH_4)_6$. Les spectres et les polarogrammes sont indiqués. Pour Cu un composé de formule $(SiMo_8CuO_{30})(NH_4)_6$ est mis en évidence.

L'existence d'ions mixtes du type $(SiMo_{11}M^{II}O_{39})^{6-}$, où M^{II} est un cation bivalent d'un métal de transition (Co, Mn, Ni, Cu, Zn), a été montrée en solution par titrage spectrophotométrique [(1), (2)]. Cependant, en raison de la stabilité moins grande des composés de Mo par rapport à ceux de W, les difficultés rencontrées au cours de la préparation des sels n'étaient pas entièrement résolues. Certains modes opératoires décrits antérieurement [(3), (4), (5)] consistant à alcaliniser le mélange hétéropoly-12 molybdate-cation métallique par l'acétate ou le carbonate de potassium ne conduisent pas à des résultats reproductibles. Nous indiquons ici un mode opératoire précis permettant, à coup sûr, d'obtenir des 11-molybdo-1 métalli-1 phosphate (silicate). Cette étude a permis en outre, de mettre en évidence, dans le cas où $M = Cu^{II}$, un nouveau type de composés dans lesquels Mo/M/atome central = 8/1/1.

$(SiMo_{11}M^{II}O_{39})^{6-}$: *a.* M^{II} = Co, Mn, Cu, Zn. — Dissoudre 97,5 g de paramolybdate d'ammonium (0,55 mole Mo) dans 0,5 l d'eau bouillante puis acidifier par 15 ml d'acide acétique pur; le pH de la solution est alors compris entre 4,5 et 5. A cette solution, maintenue à 70°C, verser goutte à goutte le mélange suivant : 250 ml de silicate de sodium 0,2 M dans lesquels ont été ajoutés, dans l'ordre, 100 ml de H_2SO_4 0,5 M puis 50 ml de $M^{II}SO_4$ 1 M. Maintenir 30 mn à 70°C, puis refroidir à 2°C.

b. M^{II} = Ni. — La synthèse est effectuée vers 2°C afin d'éviter la formation du 6-molybdonickelate. Dans ce cas, la solution de paramolybdate d'ammonium est refroidie avant acidification pour éviter la précipitation de molybdate acide. La précipitation par NH_4NO_3 permet d'obtenir 70 à 85 g de sel (Rdt ≠ 80 %). Une recristallisation laisse déposer de beaux cristaux. Les sels de potassium sont préparés à partir des sels d'ammonium.

$(PMo_{11}M^{II}O_{40}H)^{6-}$: Les préparations sont faites à 0°C (*cf.* $SiMo_{11}NiO_{39}^{6-}$). Le mélange H_3PO_4-solution du sulfate métallique est introduit rapidement. Les sels d'ammonium doivent être précipités immédiatement par NH_4NO_3.

Les cristaux des composés de Mn et Co sont bruns, ceux de Ni, Cu, Zn jaunes. Tous doivent être conservés à l'abri de l'humidité pour éviter une décomposition progressive. L'utilisation de molybdate de sodium, convenablement acidifié, au lieu de paramolybdate d'ammonium ne permet l'obtention d'aucun sel séparable.

Mo est dosé par polarographie en milieu HCl 5 M après destruction de l'hétéropolyanion en milieu alcalin dans les conditions de précipitation

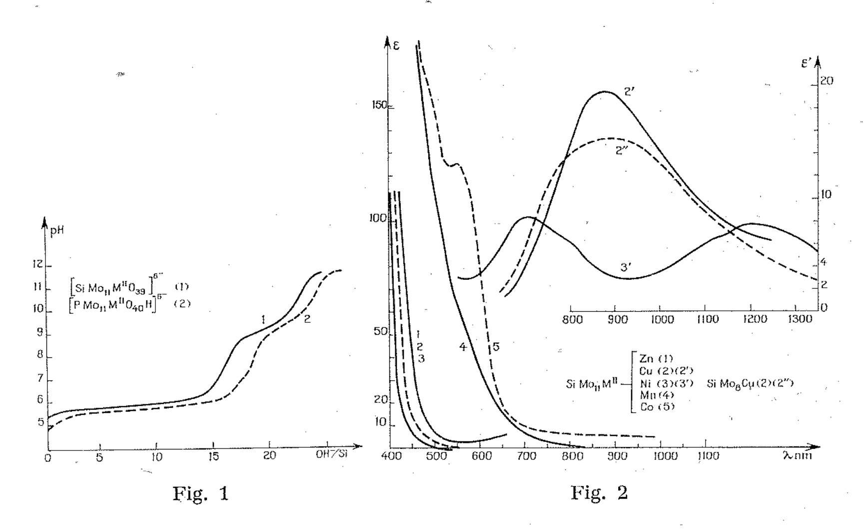


Fig. 1 Fig. 2

de l'hydroxyde métallique. Le métal est dosé par polarographie en milieu alcalin où Mo n'est pas réductible : NH_3 1 M-NH_4Cl 1 M pour Ni et Cu, NaOH 1 M pour Zn et Co, KCN 1 M pour Mn. Si et P sont déterminés par polarographie sous forme α-12-molybdique, en milieu HCl 0,5 M pour Si, HCl 0,5 M-50 % dioxanne pour P [(6), (7)]. Les analyses conduisent aux formules $(SiMo_{11}M^{II}O_{39})^{6-}$ et $(PMo_{11}M^{II}O_{40}H)^{6-}$. Le titrage de ces sels par la soude confirme ces résultats et, dans le cas des sels d'ammonium, la neutralisation des ions NH_4^+ permet de préciser la charge de l'ion (*fig.* 1).

$(SiMo_{11}M^{II}O_{39})^{6-}$: Destruction de l'hétéropolyanion (16 équiv) suivie de la neutralisation des ions NH_4^+ (6 équiv, pH 9,5).

$(PMo_{11}M^{II}O_{40}H)^{6-}$: Destruction de l'hétéropolyanion (17 équiv) puis neutralisation de $H_2PO_4^-$ (1 équiv, pH 7); enfin, neutralisation des ions NH_4^+ (6 équiv) :

$$(SiMo_{11}M^{II}O_{39})^{6-} + 16\,OH^- \rightarrow SiO_2 + 11MoO_4^{=} + M(OH)_2 + 7\,H_2O,$$
$$(PMo_{11}M^{II}O_{40}H)^{6-} + 18\,OH^- \rightarrow HPO_4^{=} + 11\,MoO_4^{=} + M(OH)_2 + 8\,H_2O.$$

Les spectres d'absorption de ces composés sont reportés sur les figures 2 et 3. A part le cas du dérivé cuivrique où le métal se dépose sur l'élec-

trode, les 11 molybdométallisilicates présentent un polarogramme caractéristique sur électrode de platine et de mercure (*fig.* 4) : trois vagues catodiques de deux électrons, le $E_{1/2}$ de la première vague étant plus négatif que le $E_{1/2}$ correspondant des 12 molybdosilicates α et β. Ces composés sont peu stables, surtout les molybdométalliphosphates; en effet si la loi de Beer est vérifiée pour les molybdométallisilicates en solution aqueuse, les dérivés du phosphore se décomposent par dilution

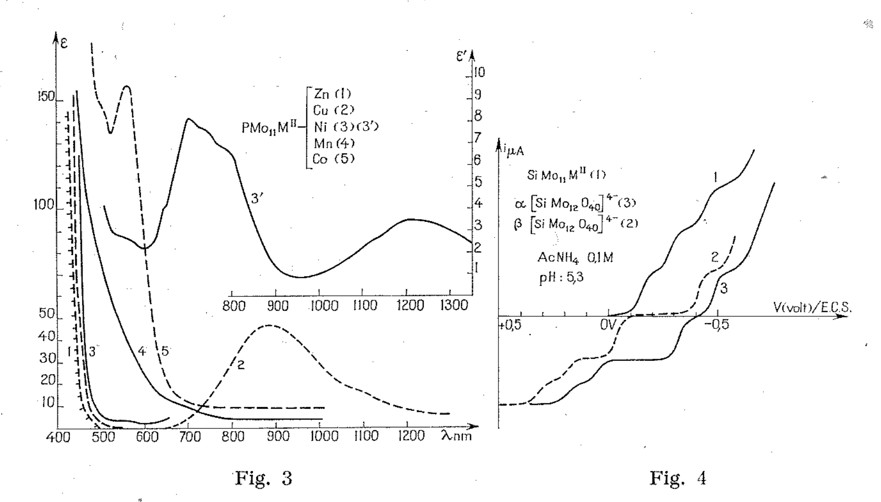


Fig. 3 Fig. 4

et ne peuvent être polarographiés. Chauffées, même faiblement, les solutions de $PM^{II}Mo_{11}$ se décomposent rapidement. Cela justifie leur synthèse à basse température et explique que nous n'ayons jamais pu reproduire les préparations des phosphocupri- et phosphomanganomolybdates récemment publiées ([5]), du moins sous la forme où elles sont décrites. L'étude de l'influence spécifique d'ions étrangers en solution (K^+, Na^+, Li^+, ..., Ac^-, Cl^-, NO_3^-, ...) sur la stabilité de ces hétéropolyanions est en cours. Un autre hétéropolyanion a été isolé dans le cas du cuivre. En solution le 11-molybdocuprisilicate se transforme en 8-molybdocuprisilicate qui a pu être préparé directement à partir des constituants.

Préparation de $(SiCu^{II}Mo_8O_{30})^{6-}$. — Dissoudre 141 g de paramolybdate d'ammonium dans 0,5 l d'eau bouillante. Refroidir vers 10°C et acidifier par 20 ml d'acide acétique pur. Ajouter successivement 0,1 l de $CuSO_4$ 1 M puis 0,5 l de silicate de sodium 0,2 M. La solution maintenue vers 2°C laisse déposer de magnifiques cristaux verts. L'analyse du sel d'ammonium fournit les rapports Mo/Cu = 8 et Si/Cu = 1. La courbe de titrage par la soude est analogue à celle des 11 molybdométallisilicates : 10 équiv sont nécessaires à la destruction; la neutralisation des ions NH_4^+ a lieu pour 6 équiv supplémentaires. La mesure de la masse molaire par ultra-

centrifugation (méthode d'Archibald) indique qu'il s'agit d'un monomère de formule $(SiCu^{II}Mo_8O_{30})^{6-}$. La même méthode appliquée au 11-molybdocuprisilicate fournit une masse molaire en accord avec les analyses et le titrage. Le cuivre présente donc un comportement particulier puisque, dans le cas où l'atome central est Si, deux composés sont préparés. Par contre, avec le phosphore et le germanium un seul dérivé a pu être mis en évidence jusqu'à maintenant. Il appartient à la série 11 pour P, à la série 8 pour Ge.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) PETIT et MASSART, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1860.
(2) C. TOURNE et G. TOURNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(3) WEAKLEY et MALIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.
(4) MALIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 2425.
(5) TOURNE et TOURNE, MALIK et WEAKLEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.
(6) MASSART, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 507.
(7) FRUCHART, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1571.

Laboratoire de Chimie IV,
L. A. au C. N. R. S. 146
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle des amines dans la séparation des ions* K^+ *et* Na^+. *Étude conductivimétrique.* Note (*) de Mme **Hélène Starer Mendes**, transmise par M. Georges Champetier.

Il est montré que les mesures conductivimétriques permettent de préciser quantitativement le rôle des amines, plus particulièrement de l'oléylamine, dans la séparation des sels de potassium et de sodium par la silice.

La séparation des sels de potassium et de sodium par des méthodes physicochimiques est connue depuis longtemps [(3), (4), (5)]. La plupart de ces méthodes font intervenir des amines. Nous avons démontré dans l'étude précédente (5) le rôle de l'oléylamine dans la séparation chromatographique de K^+ et Na^+. Afin de mettre en évidence par des mesures quantitatives le mode d'action de l'amine, nous effectuons à présent des mesures de conductibilité sur des solutions de sel de K^+ ou Na^+ contenant éventuellement de la silice brute ou aminée par l'oléylamine, en travaillant dans des conditions tout à fait parallèles à celles de la chromatographie.

L'appareil permettant les mesures de conductance est un conductivimètre « Beckman » modèle RC 18 muni d'une microcellule Philips à électrodes de platine modèle P 95-10. La précision des mesures est de l'ordre de 7 %.

Les mesures sont faites à partir de 15 ml d'une suspension silicique contenant la quantité voulue d'ions K^+ ou Na^+. On utilise 100 à 500 mg de silice imprégnée ou non d'oléylamine (le traitement de la silice a été décrit dans la publication précédente). On laisse la silice déposer 15 mn et on mesure la conductance du surnageant (conductivité résiduelle). Pour calculer le nombre d'ions adsorbés, soit par la silice, soit par la silice aminée il faut faire la différence entre les lectures obtenues à partir du surnageant de la suspension silicique et les lectures obtenues à partir d'une solution aqueuse de 15 ml contenant la même quantité d'ions. Étant donné que la force ionique du surnageant demeure entre $6,66.10^{-4}$ et $3,33.10^{-3}$ l'activité dans les calculs peut être remplacée par la concentration (2). Les bases KOH et NaOH (dont la réaction avec l'acide silicique est bien connue) ont pu seules être utilisées, en effet les sels KCl et NaCl ne donnent aucune différence entre les valeurs correspondantes de la conductance du surnageant en l'absence ou en présence d'une phase solide. Par exemple, la conductance de 10 μmoles de KCl dans 15 ml d'eau est de 145,5 mμmhos, celle du surnageant au-dessus de 500 mg de silice mélangée à 10 μmoles de KCl, 111 3 μmhos et celle du surnageant de la même silice imprégnée d'amine, 116,6 μmhos; alors

que si KOH est utilisée les trois valeurs respectives sont 254,1, 3,6 et 19,1 μmhos. Des différences du même ordre sont observées entre NaCl et NaOH. Le phénomène s'explique par le fait qu'en présence de sel une partie des ions K^+ ou Na^+ sont échangés contre H^+.

Les valeurs lues sur le conductivimètre sont représentées sur les courbes de la figure 1, qui donnent donc les ions libres dans le surnageant et permettent de calculer les ions fixés par la silice. Les courbes montrent que la fixation des ions par la silice aminée est moins importante que par la silice seule car si l'amine occupe certains sites de la silice les ions ne peuvent s'y fixer, et que la fixation augmente avec la quantité de silice, puisque plus la quantité de silice augmente, plus il y a des sites disponibles pour les ions. Les effets observés sont très différents de ceux que donne la chromatographie car dans le cas précédent il s'agissait d'une migration d'ions et ici il s'agit de la fixation des ions par la silice, mais les résultats obtenus vérifient bien les mêmes hypothèses sur l'existence des sites de la silice et le rôle d'écran de l'amine.

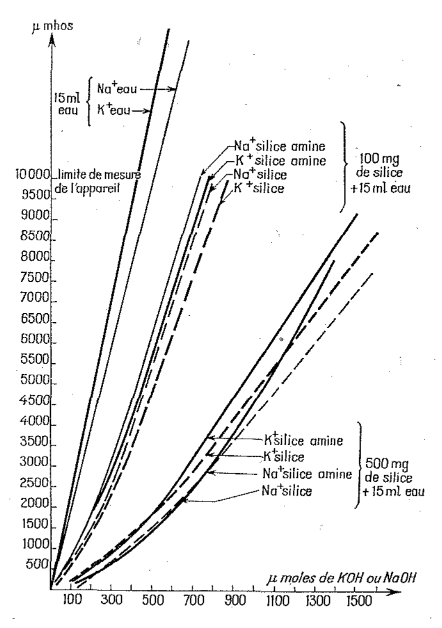


Fig. 1

Contrairement à la chromatographie, il est impossible par cette technique d'observer directement la sélectivité vis-à-vis de K^+ et Na^+; elle peut être démontrée d'une autre manière en calculant le nombre de

TABLEAU

Adsorption des ions par la silice.

Support adsorbant : nature et quantité	Ion étudié	μmole d'ion ajouté	μmole d'ion lié	μmole d'ion libre (c)	lié par mg de silice (ν)	$\frac{\nu}{c}$
Silice (500 mg)	K^+	500	430,12	69,88	0,860	0,012
		600	508,37	91,63	1,017	0,011
		1200	942,92	257,08	1,886	0,007
		1400	1089,17	310,83	2,178	0,007
Silice (500 mg)	Na^+	500	424,96	75,04	0,850	0,011
		600	496,52	103,48	0,993	0,009
		1200	948,00	252,00	1,890	0,007
		1400	1110,00	290,00	2,220	0,007
Silice amine (500 mg)	K^+	500	419,42	80,58	0,840	0,010
		600	494,88	105,12	0,990	0,009
		1200	908,33	291,67	1,817	0,006
		1400	1066,66	333,34	2,133	0,006
Silice amine (500 mg)	Na^+	500	428,76	71,24	0,857	0,012
		600	506,90	93,10	1,014	0,011
		1200	883,50	316,50	1,767	0,005
		1400	989,00	411,00	1,978	0,005
Silice (100 mg)	K^+	100	73,81	26,19	0,740	0,028
		300	207,48	92,52	2,070	0,022
		500	299,57	200,43	2,990	0,015
		600	330,40	269,60	3,300	0,012
Silice (100 mg)	Na^+	100	68,46	31,54	0,680	0,021
		300	183,90	116,10	1,840	0,015
		500	221,40	278,60	2,210	0,008
		600	244,00	356,00	2,440	0,007
Silice amine (100 mg)	K^+	100	68,71	31,29	0,690	0,022
		300	167,92	132,08	1,680	0,013
		500	237,50	262,50	2,370	0,009
		600	292,92	307,10	2,930	0,009
Silice amine (100 mg)	Na^+	100	67,45	32,55	0,670	0,020
		300	119,50	180,50	0,190	0,006
		500	180,50	319,50	1,800	0,005
		600	201,50	398,50	2,010	0,005

sites sur la silice dans les différents cas. La méthode de calcul est celle de Floyd et Friedberg [1] qui utilisent la loi d'action de masse pour l'équilibre ion libre $\rightleftharpoons$ ion lié, donc la constante d'équilibre est $K = (\text{ion lié})/(\text{ion libre})$ et la loi d'action de masse peut s'écrire $\nu/c = K(n - \nu)$, où ν est le nombre de micromoles d'ion lié par milligramme de silice, c le nombre de micromoles d'ion libre et n le nombre de sites.

En traçant la droite $\nu/c = f(\nu)$, le nombre n de sites maximal est donné par son intersection avec l'axe des abscisses et n K par son intersection avec l'axe des ordonnées.

Le tableau donne les principales valeurs de c, ν, ν/c obtenues à partir des mesures décrites précédemment. Les droites représentatives de $\nu/c = f(\nu)$ sont réunies dans la figure 2.

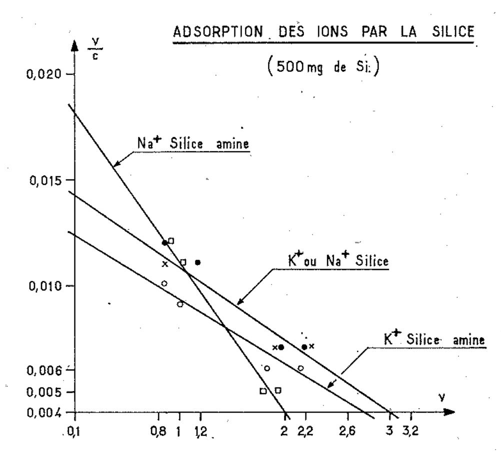


Fig. 2

Malgré la dispersion des mesures on voit nettement que le nombre maximal de sites (intersection des droites avec l'axe des abscisses) pour K^+ et Na^+ est indépendant de la quantité de silice, il est de $3{,}0 \pm 0{,}3$ pour les deux ions dans le cas de la silice seule, dans le cas de la silice aminée il n'a pas varié pour K^+ mais est passé à $2{,}0 \pm 0{,}3$ pour Na^+.

L'hypothèse du rôle de l'amine est donc également confirmée par cette technique : l'oléylamine en se fixant sur certains sites de la silice est un inhibiteur de rétention de l'ion Na^+ ce qui entraîne une meilleure sélectivité entre Na^+ et K^+ par la silice.

(*) Séance du 3 novembre 1971.

(1) B. F. Floyd et F. Friedberg, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 5533.

(2) Potter, *Electrochemistry*, London Cleaver Hume Press, 1956.

(3) F. Sebba, *Ion Flottation*, Elsevier P. C.

(4) H. Seiler, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 2629.

(5) H. Starer-Mendes, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 342.

Laboratoire de Physiologie chimique,
Faculté des Sciences,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Amélioration d'un densitomètre automatique. Application à l'étude de la solvatation d'un sel en milieu organique.* Note (*) de Mme **Jeanne François**, MM. **Robert Clément** et **Émile Franta**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un récent travail concernant la polymérisation anionique du styrolène en milieu tétrahydrofuranne (THF), l'influence de l'addition de faibles quantités d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) a été étudiée en présence et en absence de sel homoionique, le tétraphénylborure de potassium ($KB(C_6H_5)_4$) [1]. Cette étude a mis en évidence l'existence de paires d'ions « non intimes » et la variation anormale de leur réactivité en fonction de la quantité de sel ajoutée : nous avons interprété ce comportement en supposant que les molécules de HMPT présentes vont se fixer préférentiellement sur le $KB(C_6H_5)_4$ provoquant la « désolvatation » des paires d'ions de polystyrylpotassium non intimes.

Il nous a paru intéressant, pour comprendre ce phénomène complexe, d'étudier le cas plus simple du système ternaire, THF-HMPT-$KB(C_6H_5)_4$. Parmi les méthodes pouvant se prêter à cette investigation, nous avons choisi d'utiliser dans une première étape, la densitométrie pour déterminer les variations des volumes spécifiques partiels des constituants en fonction de leurs concentrations relatives. Nous avons effectué nos mesures sur un densitomètre automatique commercial à enregistrement numérique DMA 02 [2] et, afin d'en augmenter la précision, nous lui avons apporté quelques modifications que nous décrivons dans la première partie de ce travail. Dans une deuxième partie, nous donnons les premiers résultats expérimentaux.

Partie expérimentale. — 1. *Amélioration de la précision du densitomètre automatique.* — Le densitomètre automatique est constitué d'un tube de verre rempli par les échantillons de mesure, qui vibre sous l'action d'un système oscillant.La période de vibration du tube dépend de la masse et de la constante d'élasticité du tube et de la masse de l'échantillon introduit; elle est mesurée grâce à un système de détection électronique avec une précision de 10^{-5} s. On étalonne l'appareil en mesurant les périodes T_1 et T_2 pour deux corps de densité bien connue d_1 et d_2 (air et eau) et on détermine la constante A à l'aide de la formule

$$d_1 - d_2 = \frac{1}{A}(T_1^2 - T_2^2).$$

Cette constante ne dépend que du volume intérieur du tube et de sa constante d'élasticité. On détermine d_3, densité de l'échantillon à mesurer en la substituant à d_2 dans la formule précédente.

Une étude systématique de la reproductibilité à 10^{-6} g/cm^3 près des mesures de densité nous a permis de mettre en évidence l'importance considérable de deux facteurs essentiels : la température et la pression atmosphérique.

En effet, la température n'influence pas seulement la densité du contenu du tube mais également sa période de vibration propre. Nous avons constaté qu'il est nécessaire de maintenir la température au niveau du tube, constante au 1/1000°C près, au moins. Pour cela, nous avons, d'une part, thermostaté

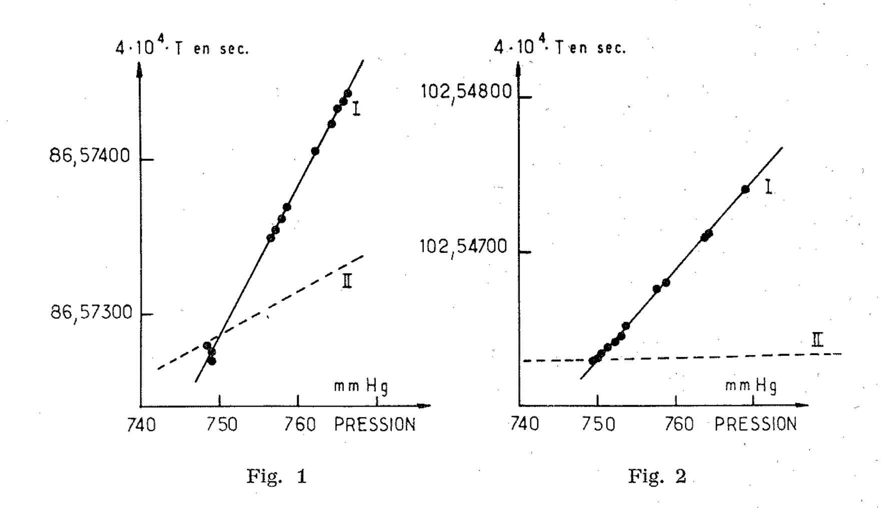


Fig. 1 Fig. 2

la pièce à 25 ± 0,2°C, et, d'autre part, amélioré la thermostatation de le cellule de mesure proprement dite en la plaçant dans une enceinte à double paroi avec circulation d'eau thermostatée. La température de l'air entourant la cellule a été mesurée à l'aide d'un thermomètre à quartz et l'amplitude de ses variations est inférieure à 1/1000°C au cours d'une même journée.

Nous avons mesuré systématiquement les variations de la période de vibration du tube rempli d'air ou d'eau en fonction de la pression atmosphérique et nous les avons comparées à celles que l'on peut attendre en tenant compte de leur seule compressibilité. Dans le cas de l'air, les variations enregistrées correspondent à la courbe I de la figure 1 et sont bien supérieures à celles qui sont liées à sa seule compressibilité (courbe II, *fig.* 1). Dans le cas de l'eau les variations expérimentales, représentées sur la figure 2 (courbe I) se révèlent importantes bien que le coefficient de compressibilité soit très faible : une différence de 10 mm de mercure de la pression atmosphérique ne devrait entraîner une variation que d'une unité de la période (courbe II); en réalité, elle modifie cette dernière d'une

cinquantaine d'unités, ce qui provoque une erreur de 3.10^{-5} sur la détermination de la densité. Ces mesures montrent que la période de vibration du tube est influencée par des facteurs autres que ses propriétés propres et celles de son contenu et que le milieu dans lequel il vibre est responsable de ce phénomène non prévisible. Nous avons envisagé différentes hypothèses; celle qui rend le mieux compte de l'effet observé suppose qu'une couche d'air, de masse variant avec la pression, accompagne le tube dans ses vibrations.

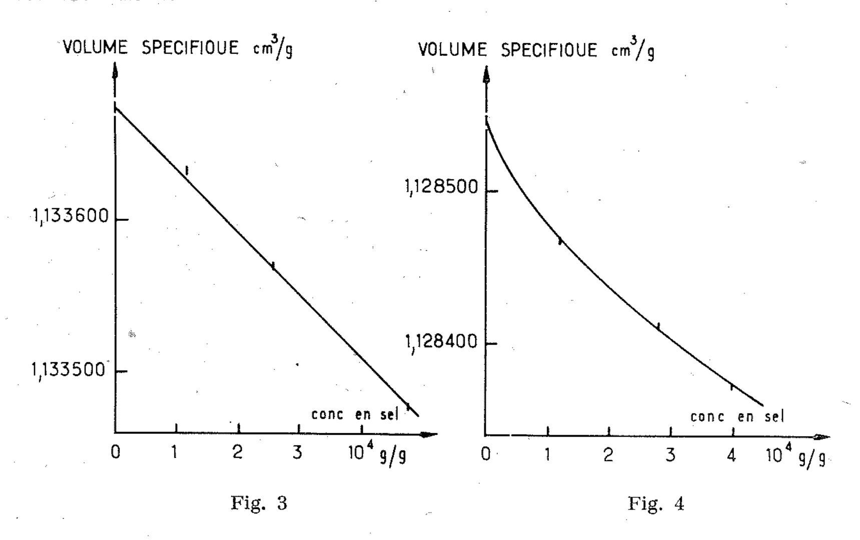


Fig. 3

Fig. 4

Comme il est difficile de réaliser une enceinte à pression absolue constante sans nuire à la thermostatation, nous avons établi des courbes de variation de la période avec la pression pour l'eau et le THF et nous avons adopté, pour nos mesures, la procédure suivante : l'étalonnage avec l'air et l'eau est réalisé à une pression bien connue; si la pression varie au cours des mesures suivantes, on corrige la période mesurée, à l'aide des courbes établies précédemment pour obtenir la période correspondante à la pression de l'étalonnage [3].

2. *Préparation des solutions.* — Le THF est conservé en présence de potasse en pastilles et distillé sur fil de sodium puis en présence de benzophénone sodium; le solvant recueilli sur benzophénone sodium est placé sur la ligne à vide, dégazé et redistillé par paroi froide par quantités successives. Le HMPT est le composé dont la purification présente le plus de difficultés; on doit éliminer l'eau et les amines de décomposition qu'il contient. Il est distillé une première fois sur sodium et recueilli sur tamis moléculaire 13 X et 4 Å; il est ensuite placé sur la rampe à vide et distillé dans des ampoules préalablement lavées à l'aide d'un dérivé organoalcalin [4].

Ces ampoules sont scellées et conservées à $-30^{\circ}C$. Le KB $(C_6H_5)_4$ est préparé à partir du dérivé soluble commercial par échange avec KCl et soigneusement recristallisé ([5]).

Des mesures préliminaires effectuées sur le THF aussi bien que sur ses solutions ont fait apparaître une dérive importante de la densité lorsque les manipulations sont effectuées à l'air. C'est pourquoi, la préparation de toutes nos solutions et le remplissage des seringues d'injection dans le densitomètre ont été faites dans une boîte à gants, contenant un desséchant et sous atmosphère d'azote.

Résultats expérimentaux. — Toutes nos mesures ont été effectuées à $25 \pm 0{,}001^{\circ}C$. Nous avons mesuré la densité de KB $(C_6H_5)_4$, d'une part dans le THF et d'autre part, dans le mélange THF-HMPT, contenant 3,28 % en poids de ce dernier. Les améliorations apportées à l'appareil de mesure nous permettent d'obtenir une précision de 5.10^{-6} g/cm^3 sur la densité; nous avons pu travailler avec des concentrations en sel très faibles (inférieures à 5.10^{-4} g/g) de manière à éviter la formation d'aggrégats qui viendraient compliquer l'interprétation des résultats.

La figure 3 représente la variation du volume spécifique en fonction de la concentration en sel dans le cas du THF pur. On constate qu'elle est linéaire, ce qui traduit l'additivité des volumes spécifiques partiels, conformément à ce que l'on attend dans ce domaine de concentration.

Par contre, on voit sur la figure 4 qu'en présence de HMPT cette additivité n'est plus vérifiée, la différence par rapport à la linéarité ne pouvant être attribuée aux erreurs expérimentales. Il apparaît qu'aux faibles concentrations le volume spécifique partiel apparent du KB $(C_6H_5)_4$ est plus petit en présence qu'en absence de HMPT. Cette différence doit être attribuée à l'importante solvatation du sel par le HMPT. Afin de donner une explication quantitative de ce phénomène, nous nous proposons de poursuivre cette étude et de comparer les résultats de densitométrie à ceux obtenus en conductimétrie.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

([1]) B. Levresse, E. Franta et P. Rempp, *Mak. Chem.*, 142, 1971, p. 111.

([2]) *Digital Densimeter for Liquids and Gases*, DMA 02 after H. Staubinger, H. Leopold and O. Kratky, Institute for Physical Chemistry; University of Graz, Austria.

([3]) R. Clément, *Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1971.

([4]) B. Levresse, *Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1970.

([5]) D. N. Bhattacharrya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 1965, p. 608.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Expression de la vitesse de germination chimique en fonction de la pression en cinétique des réactions de décomposition thermique de solides.* Note (*) de M. Pierre Barret, présentée par M. Paul Laffitte.

On propose une tentative de calcul permettant de relier à l'étape de germination d'une nouvelle phase solide les premières étapes de la réaction chimique préparatoires afin d'exprimer la vitesse de germination en fonction de la pression du gaz prenant part à la réaction.

Dans l'étude de la germination chimique, la plupart des théories se sont essentiellement préoccupées d'exprimer la vitesse de germination à température et pression constante en fonction du temps ([1]).

Sur l'exemple de la décomposition thermique d'un oxyde non stœchiométrique dans un cas limite de désordre cristallin, nous développons un raisonnement qui, en introduisant dans une séquence les premières étapes de la réaction chimique en même temps que l'étape de germination ouvre une voie susceptible de déboucher malgré les approximations faites, sur l'expression de la vitesse de germination en fonction des facteurs d'action.

Si l'on se borne au cas de la germination superficielle, l'aire du terrain réactionnel n'est plus, comme pour les processus de croissance, limitée aux interfaces ([2]); elle s'étend à toute la surface nue, au temps t, du cristal primitif. Ainsi, les vitesses des processus envisagés peuvent toujours être rapportées à l'unité d'aire.

Il n'est pas possible d'envisager ici tous les types de germination dont on trouvera la description dans les ouvrages spécialisés [([3]), ([4])]. Nous nous bornerons au cas simple ainsi défini :

— Germination superficielle de probabilité uniforme;

— Étapes réactionnelles préparatoires en quasi-équilibre;

— Système en état stationnaire dans le temps.

On aura donc une concentration stationnaire en défauts en solution homogène dans la phase solide initiale et une condensation à vitesse constante de ces défauts en germes à la faveur des fluctuations.

Écriture des étapes (par unité d'aire) : l'écriture est la même que celle que nous avons utilisée pour les étapes de combinaison ([5]).

Parmi les quatre cas limites de désordre, on prendra à titre d'exemple le désordre lacunaire anionique :

(1) $$\langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} - \mathrm{G} \rightleftharpoons \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} + \mathrm{G}\,;$$

(2) $$\langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} \ldots + \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+} \langle \mathrm{G}^- \rangle^0_{-} \rightleftharpoons \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} - \langle \mathrm{G}^- \rangle^0_{-} \langle \ \rangle^-_{+} \ldots + \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+} \langle \ \rangle^+_{-}\,;$$

(3) $$\langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} - \langle \mathrm{G}^- \rangle^0_{-} \langle \ \rangle^-_{+} + \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+} \langle \ \rangle^+_{-} \rightleftharpoons \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} - \mathrm{G} + \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+} \langle e^- \rangle^0_{-}\,;$$

(4) $$(i+x)\{\langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} - \mathrm{G} + \langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+} \langle e^- \rangle^0_{-}\} \rightarrow (i+x)\{\langle \mathrm{M}^+ \rangle^0_{+s} - \mathrm{G}\} + \mathrm{M}^*_i \rightarrow \mathrm{M}_{i+x}$$

Les trois premières étapes supposées réversibles, sont des étapes préparatoires appartenant à la réaction chimique de décomposition du solide MG. La quatrième étape, supposée non réversible est l'étape de germination. Elle symbolise le passage par le germe critique M_i^*.

Écriture des réactions (par unité d'aire) :

$$(1) \qquad v_1 = \frac{1}{S}\frac{d\xi_1}{dt} = + \frac{d_1 c_s}{dt} = c_a \vec{k}_d - c_s \overleftarrow{k}_a P;$$

$$(2) \qquad v_2 = \frac{1}{S}\frac{d\xi_2}{dt} = - \frac{d_2 c_s}{dt} = c_s \vec{k}_2 - \lambda C_\alpha \overleftarrow{k}_2 \frac{c_\alpha}{c_s^0};$$

$$(3) \qquad v_3 = \frac{1}{S}\frac{d\xi_3}{dt} = \lambda d_3 \frac{C_1}{dt} = c_\alpha \vec{k}_3 \frac{C_\alpha}{C_R} - \lambda C_1 \overleftarrow{k}_3' \frac{c_a}{c_s^0};$$

$$(4) \qquad v_4 = \frac{1}{S}\frac{d\xi_4}{dt} = -\lambda d_4 \frac{C_1}{(i+1)\,dt} = \lambda d_4 \frac{C_{(i+1)}}{dt} = \bar{\nu} C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kt}\right) \Big/ V_1^{(i-1)}.$$

Condition supplémentaire : $\lambda C_\alpha = c_\alpha$.

Les concentrations superficielles sont représentées par c et les concentrations volumiques par C. Les indices caractérisent les espèces suivantes : s, sites d'adsorption vacants; a, sites faiblement liés; α, espèces ionisées; R, réseau normal; 1, défauts lacunaires neutres; $i+1$, germes stabilisés; i, agrégats critiques.

Lorsque le cristal est brusquement placé dans les conditions réactionnelles (T et P), un nouvel état d'équilibre des lacunes normales tendra à se réaliser; en outre, les étapes (1), (2) et (3) se mettront à fonctionner en régime variable provoquant un accroissement de la concentration C_1 en lacunes neutres dans la couche du cristal voisine de la surface.

En raison de la tendance à l'homogénéisation de la concentration des lacunes par diffusion dans tout le volume du cristal, un état de sursaturation en lacunes dans la couche superficielle mettra un temps plus ou moins long à s'établir.

Une discussion plus complète du problème pendant la période transitoire demanderait donc l'introduction d'une étape supplémentaire de diffusion des lacunes et permettrait de dégager certaines des causes de l'existence d'une période de latence.

Nous supposerons que ce régime transitoire a débouché sur un régime stationnaire où la concentration en défauts neutres se maintient à une valeur de sursaturation C_1.

Pour résoudre simplement le système d'équations dans l'approximation de l'état quasi stationnaire, on admettra que la lacune anionique chargée et l'anion fortement adsorbés sont des centres actifs particulièrement réactifs et qu'à l'état stationnaire, leur concentration est

négligeable par rapport à celles des atomes de gaz faiblement chimisorbés et des lacunes neutres :

$$c_s = c_s^0 (1 - \theta) \simeq c_s^0 - c_a = c_s^0 (1 - \theta_a).$$

Les étapes (1), (2) et (3) se ramènent en fait à deux étapes de vitesse et une équation exprimant c_α. Elles seront alors considérées comme en quasi-équilibre, l'étape de germination déterminant la vitesse. D'autres conditions que celles-là seront discutées dans une publication plus détaillée.

En ce qui concerne l'étape de germination, on fera l'hypothèse simplificatrice que le germe critique est assimilable au complexe activé. Les complexes activés de concentration C_i^* se trouvent en équilibre avec les défauts neutres de concentration C_1 et si l'on appelle $\bar{\nu}$ la fréquence de passage du col par un complexe, la vitesse de germination s'écrira $\mathcal{V}_4 = \bar{\nu}\, C_i^*$.

La condition d'équilibre s'écrit

$$\frac{C_i^*}{C_1^i} = K_c^{\neq} = \exp\left[-\frac{\Delta G_c^{\neq}}{k\,T}\right].$$

Nous ferons ici deux approximations :

a. La fraction molaire x_i^* des germes critiques est très petite par rapport à celle des défauts neutres x_1, considérés comme les deux constituants d'une solution. V_1 désigne le volume moléculaire d'un défaut neutre; on calcule facilement

$$C_i^* \simeq \frac{C_1\,K_c^{\neq}}{V_1^{(i-1)}}.$$

b. L'enthalpie libre normale $\Delta G_c^{0\neq}$ correspondant à l'enthalpie libre standard de formation du germe critique est assimilable, sans grande erreur, à la variation d'enthalpie libre consécutive à l'avancement de la réaction globale exigé par l'apport de i molécules de produit de réaction dans l'agrégat de taille critique [3] :

$$\Delta G_i^* = \frac{16\,\pi\gamma^3 V_M}{3\,\mathcal{A}_\infty^2},$$

γ, facteur représentant l'enthalpie libre interfaciale et l'enthalpie libre de contrainte; V_M, volume moléculaire du solide formé; $\mathcal{A}_\infty$ affinité chimique du système à rayon de courbure infini.

La résolution du système d'équations donne la vitesse de germination sous la forme :

$$\lambda\,\frac{dC_{(i+1)}}{dt} = \bar{\nu}\,\frac{K_0}{K_a P}\exp\left[-\frac{16\,\pi\gamma^3 V_M}{3\,k T}\left(k T\,\mathrm{Log}\,\frac{P_e}{P}\right)^2\right],$$

$K_0 = K_2\,K_3$ est la constante d'équilibre de la réaction interfaciale résultant de la combinaison des étapes (2) et (3) moyennant les approximations faites et K_a est la constante d'équilibre d'adsorption.

Il convient de remarquer que P peut être remplacé par $P^{1/2}$ si l'adsorption de molécules diatomiques est dissociante et que peut apparaître une puissance plus ou moins élevée de P suivant l'écart à l'approximation faite dans l'étude de l'équilibre.

Un abaissement de la pression favorise donc la vitesse de germination par augmentation du facteur de l'exponentielle et diminution de la barrière d'énergie. Vers la pression d'équilibre, la vitesse de germination tend à s'annuler, la barrière d'énergie devenant infinie.

Ainsi, les constantes et les facteurs caractéristiques des étapes réactionnelles préparatoires s'introduisent-ils logiquement dans l'expression de la vitesse de germination.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) A. R. Allnatt et P. W. J. Jacobs, *Canad. J. Chemistry*, 46, 1968, p. 111.
(2) P. Barret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1911.
(3) N. E. Garner, London Butterworth Scientific Publications, 1955.
(4) B. Demlon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip., Paris, 1969.
(5) P. Barret, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 893.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon,*
Côte-d'Or.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence du butanol et des produits de dégradation du phosphate de tributyle dans les cinétiques d'oxydation de l'uranium* (IV) *par le fer* (III). Note (*) de MM. **Patrick Regnault** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les produits de dégradation du phosphate de tributyle ralentissent d'autant plus les vitesses de réaction de l'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) qu'il apparaît plus de composés moins estérifiés de H_3PO_4. Par contre, la présence du butanol est sans influence même à concentration appréciable.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la cinétique d'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) dans des solutions organiques de phosphate de tributyle contenant de l'eau et de l'acide perchlorique.

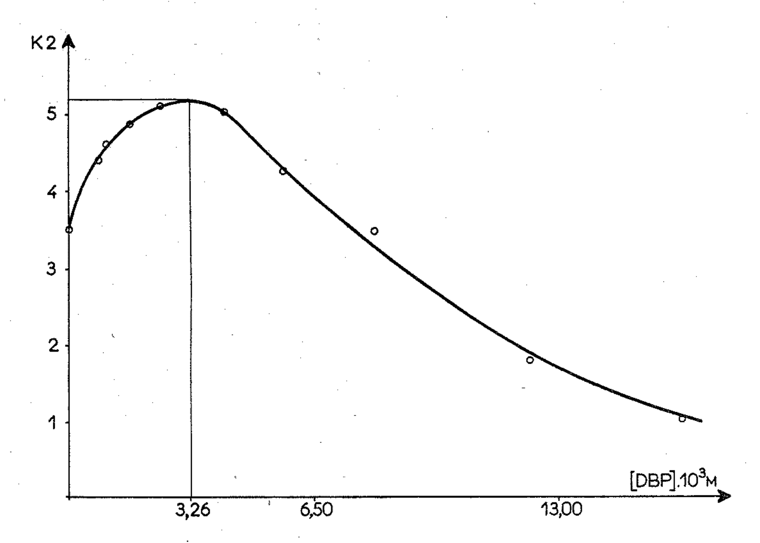


Fig. 1. — Influence du dibutylphosphate.
$[H_2O] = 4{,}30$ M, $[HClO_4] = 1{,}18$ M, Température : 22°C.

La réaction est du premier ordre par rapport à chacun de ces constituants. La constante de vitesse K_2 de l'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) croît avec la teneur en eau et avec une baisse d'acidité. Nous complétons cette étude par l'influence des produits de dégradation qui modifient profondément les propriétés d'extraction du phosphate de tributyle. Les conditions opératoires sont : concentration en eau égale à 4,30 M, concentration en acide égale à 1,18 M, concentrations initiales en fer (III)

et uranium (IV) égales à $4{,}63.10^{-4}$ N et $7{,}53.10^{-4}$ N. Sans la présence de produits de dégradation, K_2 a pour valeur 3,50 $mole^{-1}.s^{-1}$ à la température de 22°C.

INFLUENCE DU DIBUTYLPHOSPHATE (*fig.* 1). — En faisant varier la concentration en dibutylphosphate d'une valeur nulle à $1{,}63.10^{-2}$ M, nous avons pu remarquer que ce produit accélère légèrement la réaction d'oxydation pour des concentrations inférieures à $3{,}26.10^{-3}$ M. Au-dessus de cette valeur, le ralentissement s'amorce et devient ensuite important.

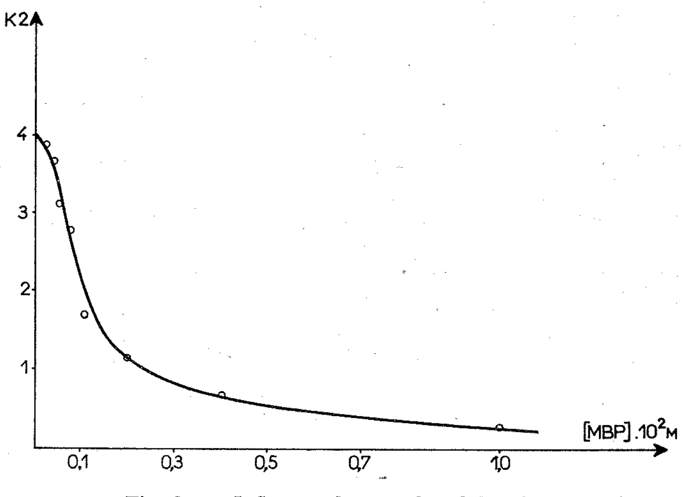


Fig. 2. — Influence du monobutylphosphate.
$[H_2O]$ = 4,30 M, $[HClO_4]$ = 1,18 M, Température : 23,5° C.

Ainsi pour une concentration égale à cinq fois cette valeur, la constante de vitesse K_2 de l'oxydation de l'uranium (IV) par le fer (III) est divisée par 5.

La présence du dibutylphosphate modifie légèrement les absorptions des solutions organiques sauf celles contenant de l'uranium (IV). En effet, la densité optique à 260 mμ d'une telle solution croît nettement quand la concentration en dibutylphosphate augmente. D'autre part, au-dessus d'une concentration de l'ordre de 5.10^{-3} M, l'absorption, au lieu d'évoluer normalement vers celle d'une solution d'uranium (VI), commence par croître. Ceci correspond à la formation d'un précipité qui disparaît ensuite progressivement quand l'uranium (IV) s'oxyde en uranium (VI). Il est bon de noter que l'effet catalyseur a son maximum pour une concentration en dibutylphosphate du même ordre de celle qui provoque l'apparition du précipité. Ceci s'explique par la quantité d'uranium (IV) précipitée qui, en ne participant plus à la réaction d'oxydation, provoque un ralentissement de la cinétique.

INFLUENCE DU MONOBUTYLPHOSPHATE (*fig.* 2). — En faisant varier la concentration en monobutylphosphate d'une valeur nulle à $1{,}04.10^{-2}$ M, nous avons pu remarquer que sa présence dans les solutions organiques ralentit très fortement les cinétiques. Ce ralentissement est bien plus important à concentration égale que celui provoqué par le dibutylphosphate.

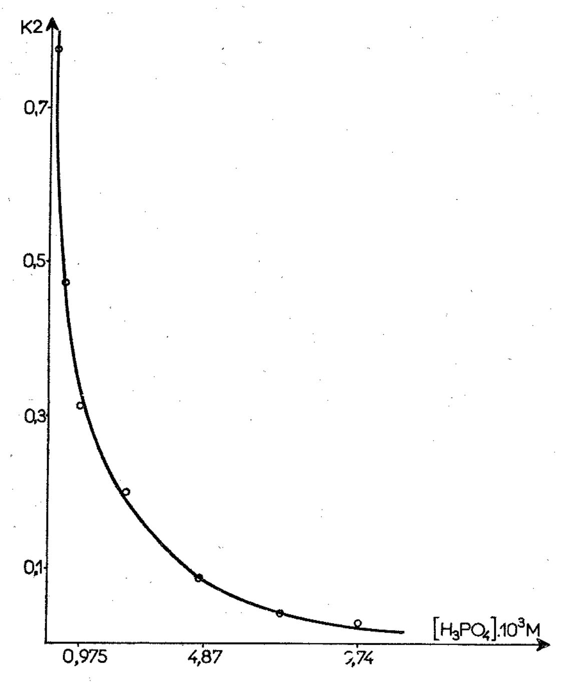


Fig. 3. — Influence de l'acide phosphorique.
$[H_2O]$ = 2,03 M, $[HClO_4]$ = 0,75 M, Température : 22°C.

Par exemple, pour une teneur de 10^{-2} M, le rapport des constantes de vitesse est voisin de 8.

De façon similaire, les absorptions optiques des solutions organiques ne sont pas modifiées par la présence du monobutylphosphate excepté pour celles contenant de l'uranium (IV). La densité optique à 260 mμ commence par croître très rapidement quand la concentration en monobutylphosphate augmente. Ensuite, l'accroissement devient moins important. Ceci montre que ce produit de dégradation a une plus forte tendance à se lier avec l'uranium (IV) que le phosphate de tributyle. Les variations des constantes de vitesse de l'oxydation de l'uranium (IV) par l'oxygène de l'air étant analogues, nous pouvons affirmer que c'est bien la modification de l'entourage de l'uranium (IV) par ces deux produits de dégradation qui explique les ralentissements des cinétiques.

Influence de l'acide phosphorique (*fig.* 3). — L'étude a été effectuée dans des conditions différentes avec une teneur en eau de 2,03 M, une teneur en acide perchlorique de 0,75 M et une température de 22°C, conditions dans lesquelles K_2 a pour valeur 4,50 $mole^{-1}.s^{-1}$. Quand la concentration en acide phosphorique augmente, sa présence dans les solutions organiques provoque un ralentissement des cinétiques d'oxydation de plus en plus important et bien plus grand que celui provoqué par les deux premiers produits de dégradation. Par exemple, pour une concentration en acide phosphorique de 10^{-2} M, la constante de vitesse K_2 est encore divisée par 10.

La présence de cet acide modifie très peu les absorptions des solutions organiques. Toutefois, l'excès final de fer (III) non réduit étant indépendant de la concentration en acide, ceci montre que les constantes de vitesse de l'oxydation par l'oxygène de l'air subissent les mêmes variations. C'est donc plutôt une modification dans l'entourage de l'uranium (IV) qui explique le ralentissement des cinétiques.

Influence du butanol. — La présence du butanol, impureté due à la fabrication du phosphate de tributyle, même à concentration appréciable de 10^{-1} M, n'affecte pas l'absorption des solutions organiques et ne modifie pas les vitesses des réactions.

Nous pouvons donc voir que l'influence des produits de dégradation du phosphate de tributyle est considérable dans les cinétiques d'oxydation de l'uranium (IV).

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) P. Regnault et T. Kikindai, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1477.

Laboratoire
de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale des Arts
et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine
et
Département Génie radioactif,
C. E. N.,
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel : transfert électronique réversible associé à une réaction chimique de dissolution conduisant à la formation d'un film superficiel suivant le modèle de Langmuir.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **Philippe Lemasson**, **René Rudelle**, **Pierre Vennereau** et **Jacques Vernières**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul exposé s'applique au cas où la réaction électrochimique de formation du composé superficiel peut être considérée comme réversible. On a supposé que la formation du film se faisait dans l'hypothèse d'une adsorption du type Langmuir, et que la vitesse de la réaction chimique de dissolution du film était d'ordre 1 par rapport au recouvrement.

La méthode chronoampérométrique à variation linéaire de potentiel a été utilisée pour la première fois par Will et Knorr [1] pour étudier l'adsorption (ou désorption), avec transfert de charges, d'espèces en solutions, sur électrode solide. L'application d'une telle méthode implique que le transport de matière entre l'électrode et la solution n'est pas une étape cinétique limitative. De plus, ce type d'étude se limite à la formation d'une monocouche sur la surface de l'électrode.

Srinivasan et Gileadi [2] ont établi une théorie de cette méthode qui permet d'évaluer la constante de vitesse, le coefficient de transfert et la quantité d'électricité nécessaire à la formation d'une monocouche pour une réaction électronique du type

$$A^- + M = MA + e^-. \qquad (1)$$

Dans ce traitement, on suppose que l'étape limitative est le transfert électronique, que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables, et que l'étape d'adsorption est rapide.

Ce calcul a été repris par Hale et Greef [3] en tenant compte des interactions entre les particules adsorbées et de l'hétérogénéité du film superficiel. Un tel traitement théorique permet alors d'interpréter des courbes expérimentales à un ou deux maximums.

L'étude des différentes étapes d'oxydation du tungstène en milieu H_2SO_4 1 N, a conduit à reprendre l'étude de cette méthode dans le cas où la réaction électrochimique (1) est suivie d'une réaction chimique de dissolution du produit formé : il a été supposé que cette réaction chimique de dissolution n'a pour effet que de libérer certains des sites précédemment occupés et que l'activité de ces sites n'est pas modifiée par rapport aux sites libres de la surface de l'électrode.

De plus, les interactions entre les substances adsorbées à l'électrode ont été négligées (isotherme de Langmuir), et la réaction électrochimique a été supposée en état de « quasi-équilibre » ([4]).

Soit a le nombre total de sites superficiels, par unité de surface. A un instant t du balayage en tension, y sites auront réagi pour donner z sites

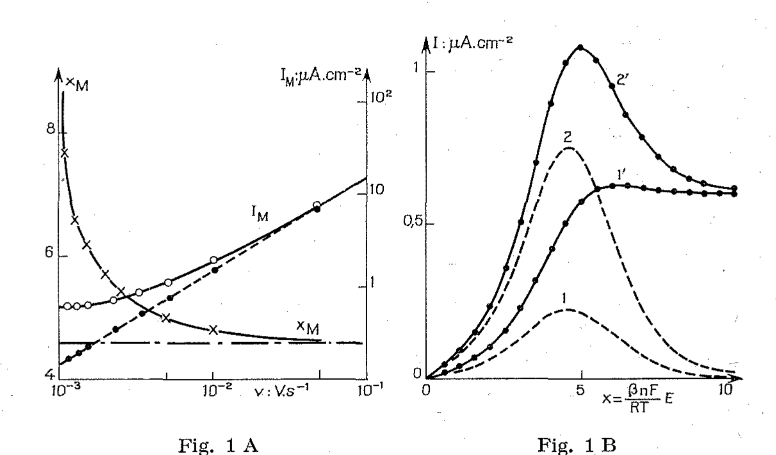


Fig. 1 A. Fig. 1 B.

Fig. 1 A. — Variation de x_M et de I_M en fonction de la vitesse de balayage en tension correspondant à des courbes calculées pour : $K_1 = 10^{-2}$, $K = 30\ \mu$ Cb.cm^{-2}, $k_2 = 2.10^{-2}$ s^{-1} et $\beta = 0{,}5$, ce qui conduit à $v_L = 10^{-3}$ V.s^{-1}.

Fig. 1 B. — Comparaison des courbes $i = f(x)$ (avec ou sans réaction chimique associée) : $K_1 = 10^{-2}$, $K = 30\ \mu$ Cb.cm^2, $\beta = 0{,}5$, pour $v = 1{,}5.10^{-3}$ V.s^{-1} : (1) $k_2 = 0$; (1') $k_2 = 2.10^{-2}$.s^{-1}, pour $v = 5.10^{-3}$ V.s^{-1} : (2) $k_2 = 0$; (2') $k_2 = 2.10^{-2}$.s^{-1}.

occupés par l'adsorbat A et m sites régénérés par la réaction chimique de dissolution :

(2) $$y = z + m.$$

La loi de Faraday permet d'écrire que

(3) $$dy = \frac{a}{K}\, i\,(t)\, dt,$$

où K représente la quantité de courant nécessaire pour former une monocouche, sans réaction chimique associée.

Le taux de recouvrement θ de l'électrode au temps t sera

(4) $$\theta\,(t) = \frac{z}{a}.$$

Enfin, la réaction chimique associée est supposée d'ordre 1 par rapport à la quantité de substance MA présente par unité de surface :

$$\frac{dm}{dt} = k_2 z, \tag{5}$$

k_2 étant la constante de vitesse de la réaction chimique.

Les équations (2) à (5) permettent d'écrire l'équation différentielle reliant le taux de recouvrement de l'électrode au courant de transfert $i(t)$:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \left[\frac{i(t)}{K}\right] - [k_2 \theta(t)]. \tag{6}$$

Un mécanisme de calcul semblable à celui utilisé par Srinivasan et Gileadi ([2]) pour traiter le cas des systèmes réversibles, a été utilisé.

La vitesse globale de la réaction de transfert s'écrira :

$$i_F(t) = k_1 [1 - \theta(t)] \exp\left[\frac{\beta F}{RT}(E_i + vt)\right] - k_{-1}\theta(t) \exp\left[\frac{-(1-\beta)F}{RT}(E_i + vt)\right], \tag{7}$$

les paramètres utilisés ayant leur signification habituelle. E_i, potentiel auquel débute le balayage en tension, est choisi de telle sorte que pour $E = E_i$, on a $\theta = 0$, v est la vitesse de balayage en tension.

En posant $p = FE_i/RT$; $q = F v/RT$ et $x = qt$, les équations (6) et (7) s'écrivent alors :

$$i(x) = K\left[\frac{q\, d\theta(x)}{dx} + k_2 \theta(x)\right] \tag{8}$$

et

$$i_F(x) = k_1 [1 - \theta(x)] \exp[\beta(p + x)] - k_{-1}\theta(x) \exp[-(1-\beta)(p + x)]. \tag{9}$$

Pour une réaction en quasi-équilibre $i_F(x) = 0$, d'où

$$\theta(x) = \frac{K_1 \exp(x)}{1 + K_1 \exp(x)}, \qquad \text{avec} \quad K_1 = \frac{k_1 \exp(p)}{k_{-1}}. \tag{10}$$

Il est possible de calculer numériquement $i = f(x)$ à l'aide des équations (8) et (10). La figure 1 B représente cette fonction pour différentes valeurs de balayage en tension. Les équations (8) et (10) montrent que le courant passe par un maximum pour $x = x_M$ donné par la relation

$$\exp(x_M) = \frac{q + k_2}{K_1 (q - k_2)}, \tag{11}$$

soit

$$(E_M - E_i) = \frac{RT}{F} \ln \frac{\dfrac{Fv}{RT} + k_2}{\dfrac{Fv}{RT} - k_2} - \ln K_1. \tag{12}$$

La relation (12) n'est vérifiée que pour

$$v > v_L, \qquad \text{avec} \quad v_L = \frac{k_2 RT}{F}. \tag{13}$$

Pour une vitesse de balayage inférieure ou égale à v_L, la courbe $i = f(E)$ est une fonction monotone, croissante de E. Ce cas correspond physiquement à celui où la réaction chimique de dissolution du composé superficiel est telle qu'elle empêche le film de se former.

Dans le cas où v est très supérieur à v_L, l'effet de la réaction chimique de dissolution devient négligeable quand la vitesse de balayage en tension augmente et le potentiel où se produit le maximum de la courbe $i = f(E)$ devient indépendant de la vitesse (*fig.* 1 A) et atteint une valeur constante E_L précédemment définie dans ([2]).

La décroissance de E_M en fonction de la vitesse de balayage en tension s'explique physiquement par le fait que le maximum du courant interviendra pour un potentiel d'autant plus voisin de E_L que l'effet de la réaction chimique de dissolution sera plus faible.

Les équations (8), (10) et (11) permettent de calculer la valeur maximale du courant quand elle existe :

$$i_M = K \frac{RT\left[\frac{F\,v}{RT} + k_2\right]^2}{4\,F\,v}. \qquad (14)$$

Lorsque k_2 est négligeable devant le terme $F\,v/RT$ (*fig.* 1 A), soit que la vitesse de balayage est très supérieure à v_L, soit que la vitesse de dissolution chimique est faible, i_M varie linéairement en fonction de v selon la loi $i_M = KF\,v/RT$ établie en ([2]).

Pour des vitesses intermédiaires, l'excès de courant observé sert à compenser les effets de la réaction chimique de dissolution.

Le traitement précédent amène à considérer trois régions dans le domaine des vitesses de balayage en tension.

Pour les vitesses de balayage les plus faibles ($v < v_L$) les courbes intensité-potentiel ne présentent pas de maximum. Pour les vitesses de balayage les plus grandes, l'effet de la réaction chimique de dissolution disparaît et le traitement cité en référence ([2]) est applicable à la détermination des paramètres cinétiques de la formation.

Dans le domaine des vitesses intermédiaires, la compétition entre la formation et la dissolution du film superficiel rend les courbes expérimentales inexploitables simplement. Cependant, la relation (13) reliant v_L à k_2 permet l'évolution de la constante de vitesse de la réaction chimique de dissolution.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) F. G. Will et C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 64, 1964, p. 258.
(2) S. Srinivasan et E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 321.
(3) J. M. Hale et R. Greef, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 1409.
(4) B. E. Conway et E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 2493.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la signification d'une correction totale de chute ohmique dans les mesures potentiostatiques en présence d'un terme de réaction faradique. Cas d'une tension de consigne quelconque.* Note (*) de MM. **Cal C. Herrmann**, **Claude Lamy** et **Pierre Malaterre**, présentée par M. Georges Champetier.

La correction totale de chute ohmique est obtenue lorsque la fonction de transfert du système bouclé sur l'interphase électrode-solution est identiquement une. Pour un potentiostat du premier ordre, et en présence d'une réaction faradique, cette condition est réalisée à basse fréquence, lorsque la résistance de correction est pratiquement égale à la résistance d'électrolyte.

L'existence d'une tension de chute ohmique, due à la résistance d'électrolyte comprise entre l'électrode étudiée et l'électrode de référence, introduit une erreur systématique sur la tension imposée potentiostatiquement à l'interphase électrode-solution [1]. Pour la corriger, de nombreux montages électroniques ont été proposés, consistant à ajouter à la tension de consigne du potentiostat, une tension proportionnelle à ce terme d'erreur [2]. La correction totale est réalisée lorsque cette contre-réaction positive est juste égale à la tension de chute ohmique.

La présente Note se propose de discuter la signification d'une correction totale de chute ohmique en présence d'une réaction faradique et pour un potentiostat ayant une fonction de transfert du premier ordre.

Le montage électronique utilisé (*fig.*) comprend un potentiostat P et des amplificateurs, qui sont d'abord supposés parfaits (gains en boucle ouverte très élevés quelle que soit la fréquence). De plus, la chaîne de correction (amplificateurs correcteur et mélangeur) aura un gain constant de 2 dans toute la suite du développement. Dans ces conditions, la correction totale de chute ohmique est réalisée, quelle que soit la fréquence, lorsque la résistance de correction R_c est précisément égale à la résistance d'électrolyte R_e [3]. Il s'avère ainsi nécessaire de mesurer cette dernière avec une grande précision (meilleure que 1 %), par une méthode telle que celle décrite dans une Note précédente [3].

Lorsque le potentiostat utilisé dans le système de mesures n'est plus parfait, la condition de correction totale ($R_c^* = R_e$), ne correspond plus à une compensation complète de la chute ohmique à toute fréquence. En outre, une analyse théorique du fonctionnement et de la stabilité de l'ensemble a montré qu'il est possible, dans le cas d'un potentiostat du premier ordre, d'afficher une valeur de R_c supérieure à R_e sans oscillations du système (surcompensation), et que, dans le cas d'un potentiostat du deuxième ordre, il n'est même pas possible d'atteindre la valeur R_e (sous-compensation) [4]. Examinons néanmoins si la condition de correc-

tion totale ($R_c^* = R_e$) peut encore être appliquée, lorsque le potentiostat a un gain en boucle ouverte G (*p*) représenté par une fonction de transfert du premier ordre (où *p* est une variable complexe associée à la transformée de Laplace), soit

$$G(p) = K(\tau p + 1)^{-1},$$

où K est le gain en continu (de l'ordre de 10^4), et τ la constante de temps du potentiostat (de l'ordre de 10^{-3} s).

Le fonctionnement du système est déterminé par la fonction de transfert F (*p*) du potentiostat « bouclé sur l'interphase », définie par le rapport

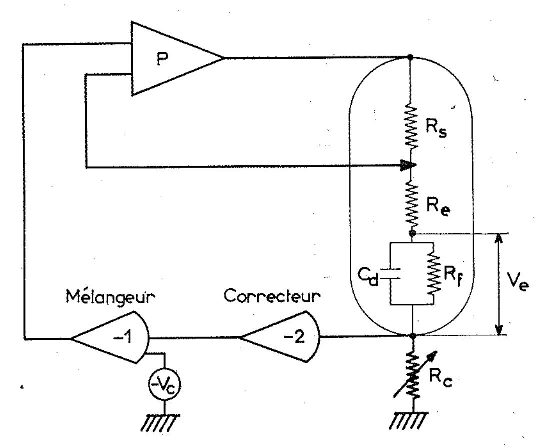


Schéma théorique du système potentiostatique et de la cellule électrochimique.

V_c, tension de consigne; V_e, tension à l'interphase; C_d, capacité de couche double; R_e, résistance d'électrolyte; R_f, résistance faradique; R_s résistance de contre-électrode; R_c, résistance de correction.

de la transformée de Laplace $\overline{V}_e(p)$ de la tension V_e imposée à l'interphase à la transformée $\overline{V}_c(p)$ de la tension de consigne V_c du potentiostat. En appliquant le même type de calcul que ceux précédemment effectués ([4]), au cas d'une interphase électrode-solution dont l'impédance (*fig.*) comprend une résistance de transfert R_f associée à une réaction faradique, on obtient la fonction F (*p*) suivante :

$$(1)\quad F(p) = \frac{\overline{V}_e(p)}{\overline{V}_c(p)} = \left[\frac{\tau}{K}\tau^0 p^2 + \left(\frac{\tau}{K}\frac{R_t}{R_f} + \frac{\tau^0}{K} + \tau^-\right)p + \frac{1}{K}\frac{R_t}{R_f} + \frac{R_e - R_c}{R_f} + 1\right]^{-1},$$

avec $R_t = R_e + R_f + R_s + R_c$, la résistance totale de la cellule, $\tau^0 = (R_e + R_s + R_c) C_d$, la constante de temps de la cellule (sans réaction faradique) et $\tau^- = (R_e - R_c) C_d$, la constante de temps équivalente de l'interphase.

Pour étudier d'une manière commode le système du deuxième ordre défini par F (p), ramenons l'équation (1) sous une forme canonique en introduisant la fréquence propre non amortie du système potentiostat-cellule électrochimique, soit $\omega_n = \sqrt{K/\tau\tau^0}$ et le facteur d'amortissement réduit, soit

$$z = \frac{1}{2}\left[\frac{\tau}{K}\frac{R_t}{R_f} + \frac{\tau^0}{K} + \tau^-\right]\left(\frac{K}{\tau\tau^0}\right)^{\frac{1}{2}} = \tau_e\,\omega_n.$$

F (p) s'écrit finalement :

(2) $$F(p) = \left[\left(\frac{p}{\omega_n}\right)^2 + 2z\left(\frac{p}{\omega_n}\right) + \lambda + \rho + 1\right]^{-1},$$

où $\lambda = (R_e - R_c)/R_f$ représente le taux de résistance non compensée et $\rho = (1/K)(R_t/R_f)$ un terme très faible tenant compte du gain continu K non infini du potentiostat.

La condition de correction totale est réalisée pour $\overline{V}_e(p) = \overline{V}_c(p)$, soit $F(p) \equiv 1$ quel que soit p. Elle implique alors, d'après l'équation (2), que l'on ait $\lambda + \rho \ll 1$, $z \ll 1$ et ω_n très élevé. Le système potentiostat-cellule électrochimique étant donné (ce qui détermine ω_n), seule une augmentation de R_c peut diminuer à la fois $\lambda + \rho$ et z.

La valeur R_c^* correspondant à une compensation parfaite à basse fréquence ($p \ll \omega_n$) est obtenue pour $\lambda + \rho = 0$, soit

(3) $$R_c^* = R_e + \frac{R_t}{K} = R_e\left(1 + \frac{1}{K}\frac{R_t}{R_e}\right),$$

tandis que la valeur limite R_c^l correspondant à l'oscillation du système est définie par $z = 0$, ce qui donne

(4) $$R_c^l = R_e\left(1 + \frac{1}{K}\frac{R_t}{R_e}\right) + \frac{\tau}{KC_d}\frac{R_t}{R_f}.$$

Le gain en continu K du potentiostat étant, en général, très supérieur au rapport des résistances R_t/R_e, les équations (3) et (4) définissant les valeurs critiques de R_c peuvent se simplifier :

(3′) $$R_c^* \approx R_e,$$

(4′) $$R_c^l \approx R_e + \frac{\tau}{KC_d}\frac{R_t}{R_f}.$$

On constate ainsi que la condition de correction totale de chute ohmique correspond, quelle que soit la forme de la tension de consigne V_c, à celle définie pour un potentiostat parfait ($R_c^* = R_e$), pourvu que le gain en continu du potentiostat soit suffisamment élevé ($K \gg R_t/R_e$) et que la fréquence de V_c soit suffisamment inférieure à la fréquence propre non amortie du système ($p \ll \omega_n$). On constate également que la possibilité de sur-

corriger le système, précédemment définie en l'absence de terme faradique (soit $R_c^\tau \approx R_e + 1/KC_d$) [4], peut être fortement augmentée par le facteur R_t/R_f qui devient grand lorsque R_f est faible.

En conclusion, la présence d'un terme faradique dans le système électrochimique nécessite de prendre comme condition de correction totale, celle définie pour un système électronique parfait ($R_c^* = R_e$ dans le cas du montage utilisé). Cependant, cette condition ne reste valable que si la fréquence du signal de consigne est inférieure à la fréquence propre non amortie du système potentiostat-cellule électrochimique.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) H. Gerischer et K. Staubach, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 789.
(2) E. R. Brown, D. E. Smith et G. L. Boomann, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1411.
(3) J. Clavilier, C. Lamy et P. Malaterre, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 362.
(4) C. Lamy et P. Malaterre, *J. Electroanal. Chem.*, 32, 1971, p. 137.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue*,
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Formes superficielles et réaction anodique de l'hydrogène sur électrode de palladium hydrogéné.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Chevillot**, Mme **Charlotte Hinnen**, MM. **Claude Koehler** et **Alain Rousseau**, présentée par M. Georges Champetier.

On met en évidence l'existence de deux formes superficielles de l'hydrogène, l'une fortement, l'autre plus faiblement liée au métal, mises en œuvre lors de la réaction anodique de l'hydrogène sur électrode de palladium hydrogéné, en relation avec les phases présentées par cet alliage selon sa teneur en hydrogène.

L'étude de la réaction électrochimique de l'hydrogène sur électrode de palladium permet de s'affranchir de plusieurs complications rencontrées dans l'étude de cette réaction sur électrode de platine, tout en présentant le même intérêt quant aux formes superficielles, intermédiaires dans la réaction, que revêt l'hydrogène adsorbé sur le métal [1].

L'hydrogène participant à la réaction d'oxydation anodique est en effet dissous à l'état atomique dans le réseau métallique sous la forme d'un alliage interstitiel PdH pouvant se présenter sous deux formes α et β, lesquelles coexistent à température ordinaire dans un large domaine biphasique allant de la valeur 0,03 à celle 0,58 de la teneur exprimée en rapport du nombre d'atomes d'hydrogène à celui d'atomes de palladium [2]. La réaction d'oxydation se déroule selon le schéma simple :

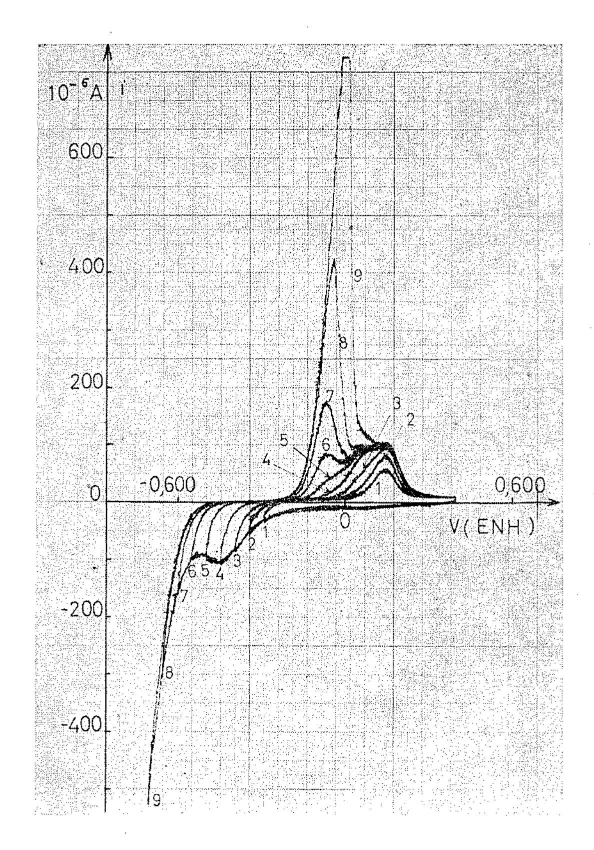
$$\text{H (métal)} \rightarrow \text{H (superficiel)} \rightarrow \text{H}^{+} \text{(solution)} + e^{-} \text{(métal)}$$

ne faisant pas intervenir d'étape préalable de dissociation d'hydrogène moléculaire.

Ce système permet de plus de s'affranchir de l'influence de la diffusion de l'hydrogène au sein du métal dans la mesure où l'activité superficielle de l'hydrogène électroactif reste constante comme l'indique le potentiel d'équilibre local de l'électrode invariant, aussi longtemps que l'alliage présente un caractère biphasique. Ce potentiel se situe à +0,050 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène placée dans la même solution.

Ces propriétés ont été mises à profit ici pour étudier les formes superficielles présentées successivement par l'hydrogène à la surface de l'électrode PdH au cours de la réaction anodique. On fait varier linéairement, selon la technique habituelle de chronoampérométrie, le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Celle-ci est constituée de noir de palladium déposé sur un support d'or sphérique de manière à privilégier la surface de l'élec-

trode par rapport à la masse de métal perméable à l'hydrogène. L'hydrogène de l'alliage qui est soumis à la réaction anodique a été formé lors du balayage cathodique dont la forme et la durée permettent de faire varier la teneur de l'alliage en hydrogène.



Courbes d'oxydation d'une électrode PdH pour différentes teneurs en hydrogène.

Conditions expérimentales : électrode noir de palladium sur support d'or; milieu K_2SO_4 M/10, pH $\sim$ 4,2; vitesse de balayage, $\simeq$ 2,5 mV.s^{-1}.

La figure reproduit les courbes successives obtenues en milieu agité proche de la neutralité avec une électrode présentant un grand rapport surface-masse, lorsque l'on fait croître progressivement la teneur de manière à réaliser l'oxydation anodique d'une électrode PdH se situant sucessivement dans le domaine monophasique α, puis dans le domaine biphasique $\alpha + \beta$.

Le pic enregistré aux valeurs les plus anodiques du potentiel est caractérisé par une rapide saturation lorsque croît la teneur en hydrogène. L'analyse des variations de la hauteur et du potentiel du pic avec la vitesse de balayage indique, selon les critères établis par Srinivasan et Gileadi ([3]), le caractère superficiel et irréversible de la réaction d'oxydation correspondante. On peut conclure qu'il s'agit ici de l'oxydation d'une forme superficielle, fortement liée au métal compte tenu du potentiel fortement anodique auquel elle est oxydée. Ce potentiel indique en outre que l'électrode présente alors un caractère monophasique α. Le potentiel de début d'oxydation se déplace continûment dans le sens cathodique vers le potentiel du palier biphasique au fur et à mesure que croît la teneur en hydrogène (*fig.*, courbes 1, 2 et 3).

Il n'en est plus de même pour les courbes 8 et 9 et celles qu'on obtiendrait à des teneurs encore plus élevées, qui se superposent dans leur partie anodique ascendante; cette stricte superposition, ainsi que le fait qu'elles ne sont pas modifiées par la vitesse de balayage, traduisent la constance du potentiel du palier biphasique $\alpha + \beta$ maintenue aussi longtemps que coexistent les deux phases. On observe bien une brusque diminution du courant anodique lorsque s'effectue la transition de phase $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ ([4]). Enfin on vérifie que le potentiel du début d'oxydation correspond précisément à la valeur thermodynamique du potentiel du palier $\alpha + \beta$ dans les conditions d'acidité du milieu. Ces conditions thermodynamiques sont par ailleurs particulièrement favorables à l'exploitation cinétique de cette partie des courbes par simple représentation semi-logarithmique de Tafel ([5]).

Les courbes 5, 6 et 7 montrent l'apparition d'une deuxième forme superficielle d'hydrogène qui ne présente pas de saturation dans la mesure où elle apparaît en équilibre avec l'hydrogène massique de l'alliage. Cette forme est moins fortement liée au métal que la précédente et son potentiel d'oxydation est de 0,2 V moins anodique que celui de la forme précédente.

L'épaulement figurant sur les courbes 4 à 8, situé entre les pics d'oxydation des deux formes superficielles précédentes, traduit la faible quantité d'hydrogène correspondant à la phase α, oxydée sous le contrôle de la diffusion massique.

La forme faiblement liée apparaît progressivement sur les courbes 5 à 7 avec la saturation de la phase α, alors que le potentiel d'oxydation indique une teneur en hydrogène de l'électrode encore inférieure à celle du domaine biphasique.

Cette évolution des courbes expérimentales en fonction de la teneur en hydrogène, indique que les deux formes superficielles ne se manifestent pas indépendamment du caractère massique monophasique puis biphasique présenté par l'électrode.

Les deux formes superficielles de l'hydrogène mises ainsi en évidence lors de la réaction anodique de l'hydrogène sur le palladium sont naturellement à rapprocher du résultat similaire déjà enregistré dans le cas de la même réaction sur le platine [(6), (7)], métal homologue du palladium en fin de série de transition, ainsi que des résultats obtenus en chimisorption gaz-solide (8).

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) C. Hinnen, *Thèse*, Paris, 1970.
(2) F. A. Lewis, *The palladium- hydrogen system*, Academic Press, London, 1967.
(3) S. Srinivasan et E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, (3), 1966, p. 321.
(4) J. P. Chevillot, C. Hinnen, C. Koehler et A. Rousseau, Communication à la 21e Réunion du C. I. T. C. E., Prague, 1970.
(5) J. P. Chevillot, C. Hinnen, C. Koehler et A. Rousseau, (à paraître).
(6) M. W. Breiter, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 101, 1963, p. 709.
(7) J. Clavilier, *Thèse*, Paris, 1968.
(8) R. Lewis et R. Gomer, *Surf. Sci.*, 17, (2), 1969, p. 333.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des traitements thermiques sur les propriétés catalytiques des amalgames d'indium pulvérulents.* Note (*) de
MM. **Raymond Favre-Nicolin, Jean-François Rialland** et **Jack Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

La présente Note est consacrée à l'étude des propriétés électrochimiques de matériaux pulvérulents obtenus par brassage, dans des conditions expérimentales définies, d'amalgames d'indium, liquides à la température ordinaire.
Il est établi plus précisément que le pouvoir catalytique de ces matériaux, dû à la présence d'hydroxyde d'indium, est fortement influencé par certains traitements thermiques.

1. Introduction. — Les amalgames d'indium, liquides à la température ordinaire, pour des proportions pondérales en indium inférieures à 50 % environ, adsorbent de nombreux gaz, l'oxygène en particulier. Par ailleurs, ils peuvent être finement divisés, par exemple, sous l'action d'un brassage mécanique. Ils se présentent alors sous l'aspect d'un matériau pulvérulent stable. Ces deux faits nous ont incités à étudier leurs propriétés électrochimiques.

Les premiers essais ont mis en évidence le rôle catalytique des amalgames d'indium lors de la réduction électrochimique de l'oxygène [1]. Mesuré par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO, le potentiel d'équilibre d'une électrode, réalisée à partir de tels matériaux, se stabilise au bout de quelques heures à — 100 mV, tandis que la surtension est, à 20°C, et pour des densités de courant de 100 $mA.cm^{-2}$, d'environ 1000 mV [1].

Nous avons réalisé des cellules amalgame de sodium-oxygène mettant en œuvre de telles électrodes. A 20°C, ces éléments délivrent des densités de puissance atteignant 60 $mW.cm^{-2}$ [1].

Afin d'améliorer ces performances, nous avons décidé de consacrer une étude approfondie au matériau catalytique.

L'amalgame pulvérulent est constitué de grains dont le diamètre est compris entre 5 et 50 μm. Nous avons établi que ces grains sont constitués d'un cœur liquide entouré d'une couche superficielle d'hydroxyde d'indium [2].

Dans la présente Note, nous décrivons l'analyse des propriétés électrochimiques de cet hydroxyde. Cette étude nous conduit à considérer $In(OH)_3$ comme responsable du pouvoir catalytique des amalgames pulvérulents. Dans un second temps, nous observons l'influence de traitements thermiques sur ce rôle catalytique.

2. Étude des propriétés catalytiques de l'hydroxyde d'indium. — L'hydroxyde d'indium est préparé en faisant réagir de l'indium (à 99,995 %) avec un excès d'acide chlorhydrique. De l'ammoniaque est ajouté goutte à goutte. Le précipité est recueilli, lavé à l'eau distillée,

séché pendant 6 h, à 100°C sous atmosphère naturelle, et broyé. On obtient une poudre dont les grains ont un diamètre moyen d'environ 20 μm.

L'hydroxyde obtenu est stable vis-à-vis des solutions alcalines de pH inférieur à 16. Aussi avons-nous effectué nos expériences en milieu basique. Incorporé à un support métallique l'hydroxyde d'indium est comprimé

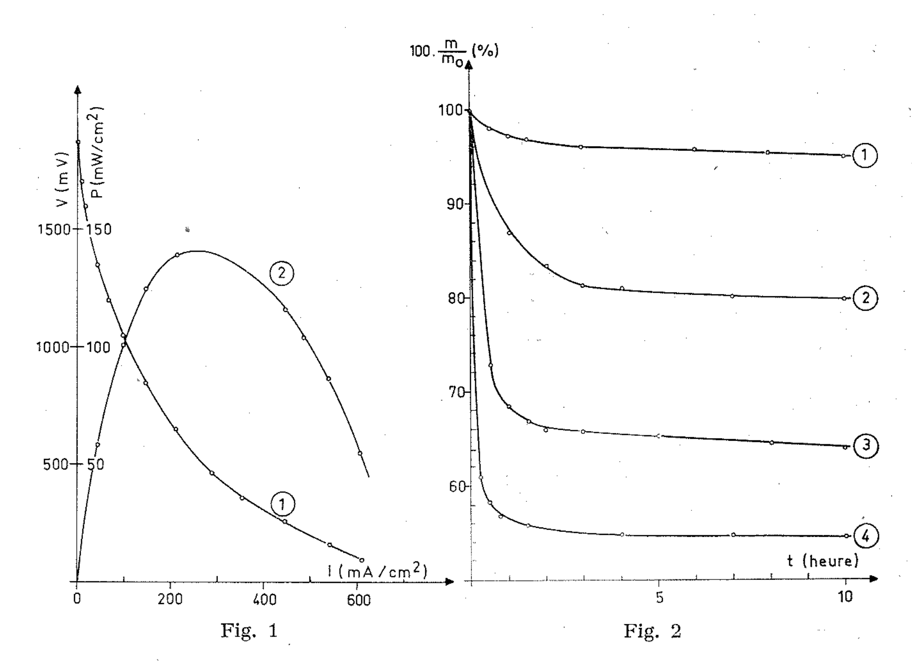


Fig. 1   Fig. 2

Fig. 1. — Performances électrochimiques d'une cellule Na [Hg]-O_2 [In $(OH)_3$]. P_{O_2} = 8 kg.cm^{-2}, T = 20°C, NaOH 2 N, concentration en sodium de l'amalgame 0,50 %. 1 : Caractéristique courant-tension; 2 : Caractéristique courant-puissance.

Fig. 2. — Essais gravimétriques d'un amalgame pulvérulent chauffé sous atmosphère d'hélium. 1 : T = 150°C; 2 : T = 230°C; 3 : T = 300°C; 4 : T = 400°C.

sous 5.10^8 Pa (5 t.cm^{-2}) de façon à former une pastille poreuse. L'électrode ainsi obtenue est mécaniquement résistante et supporte sans se désagréger des séjours de plusieurs centaines d'heures dans une solution basique.

En l'associant à une électrode à amalgame de sodium, on réalise une pile Na-O_2. Les expériences sont effectuées avec de l'oxygène à 99,995 % et de la soude deux fois normale. Les résultats obtenus sont consignés sur la figure 1.

L'examen de ce graphique semble prouver que le pouvoir catalytique des amalgames d'indium pulvérulents est lié à la présence d'In $(OH)_3$

(par comparaison avec les caractéristiques tracées dans le cas de ces matériaux).

3. Traitement thermique des amalgames d'indium pulvérulents. — Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de traitements thermiques sur les propriétés électrochimiques de ces amalgames.

3.1. *Étude gravimétrique.* — Nous avons réalisé des essais gravimétriques pour étudier l'influence des traitements thermiques sur l'importance du cœur liquide.

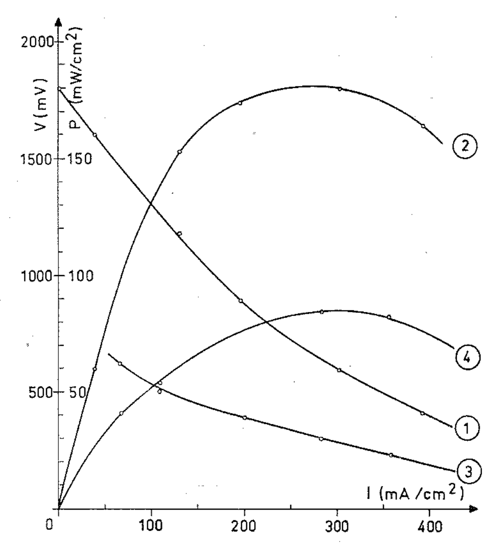


Fig. 3. — Caractéristiques électriques d'une cellule amalgame de sodium-oxygène (catalyseur : amalgame d'indium pulvérulent chauffé à 400°C sous atmosphère d'hélium). T = 20°C, NaOH 2 N, concentration en sodium de l'amalgame 0,50 %.

1 : $V = f(I)$, $P_{O_2} = 6$ kg.cm^{-2}; 3 : $V = f(I)$, $P_{O_2} = 0$ kg.cm^{-2};
2 : $P = f(I)$, $P_{O_2} = 6$ kg.cm^{-2}; 4 : $P = f(I)$, $P_{O_2} = 0$ kg.cm^{-2}.

Le matériau pulvérulent est chauffé sous courant d'hélium. De la vapeur d'eau et du mercure ne tardent pas à se condenser sur les parties froides du montage.

Les résultats obtenus sont consignés sur la figure 2 où l'on a porté en abscisse la durée du traitement et en ordonnée la diminution relative de poids du matériau traité. Nous n'avons pu jusqu'à présent différencier les pertes de masse dues à la distillation du cœur liquide et celles dues à la transformation de l'hydroxyde en oxyde, d'autant plus que la décomposition de $In(OH)_3$ en In_2O_3 peut s'effectuer selon le processus

$$In(OH)_3 \rightarrow InO(OH) \rightarrow In_2O_3.$$

Des études de cinétique, associées à une analyse aux rayons X devraient lever cette indétermination.

3.2. *Étude électrochimique.* — De l'amalgame d'indium pulvérulent, issu d'un alliage à 10 %, est incorporé à un support métallique, puis comprimé. La pastille poreuse obtenue est chauffée à 400°C pendant 2 h sous courant d'hélium.

L'électrode ainsi formée est testée dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe 2. Les caractéristiques électriques sont tracées sur la figure 3. La comparaison des performances obtenues avec celles mesurées dans le cas de matériaux non traités ([1]) rend compte d'un accroissement de la densité de puissance délivrée.

4. Conclusion. — Nous avons, au cours de ce travail consacré à l'activité catalytique des amalgames d'indium pulvérulents, précisé le rôle de In $(OH)_3$, et l'influence du traitement thermique.

Nous nous attachons maintenant à découvrir la ou les causes de l'action de ce traitement thermique.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) J. F. Rialland et J. Robert, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 2, 1969, p. 354.

(2) J. Deprez, J. Rabit, J. F. Rialland et J. Robert, *Analyse des phénomènes superficiels dans les amalgames* (*J. Phys.*, à paraître).

Laboratoire de Génie électrique de Paris,
33, *avenue du Général-Leclerc,*
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelle méthode de détermination du nombre de transport cationique dans les oxydes solides, par dilatométrie sous courant continu. Application à l'oxyde de magnésium.* Note (*) de MM. **Charles Déportes** et **Michel Gauthier**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle méthode de détermination du nombre de transport cationique dans un oxyde présentant une conduction électrique ionique ou mixte (électronique + ionique) est présentée. Elle consiste à électrolyser, sous air, un échantillon du matériau à étudier entre deux électrodes de platine et à suivre le départ de matière à l'anode — consécutif à l'existence d'une part de conduction cationique — par dilatométrie Les résultats obtenus dans le cas de monocristaux d'oxyde de magnésium, dans l'intervalle de température 1000-1400°C, sont présentés.

Diverses méthodes de détermination des nombres de transport anionique et cationique ont été proposées et appliquées avec succès en milieux aqueux ([1]) et en milieux fondus ([2]). Pour les électrolytes solides, plusieurs méthodes permettent la détermination du nombre de transport électronique et du nombre de transport ionique global, c'est-à-dire de la somme des nombres de transport anionique et cationique. C'est le cas, entre autres, des méthodes « de la f. é. m. » ([3]), du tracé des courbes intensité-tension [([4]), ([5]), ([6])] et de la méthode faradique [([7]), ([8])].

Le nombre de transport d'un ion individuel a pu être déterminée dans le cas de différents halogénures solides par une méthode faradique proposée par Tubandt ([9]). Cette méthode s'avère difficile à appliquer au cas des oxydes ([10]). Récemment ([11]), le nombre de transport cationique dans l'oxyde de béryllium a été déterminé à l'aide de l'isotope $_7$Be par la méthode de Chemla ([12]).

1. Principe de la méthode. — Le passage d'un courant continu dans la chaine O_2 (1 atm), Pt/oxyde solide/Pt, O_2 (1 atm), est accompagné, lorsque le courant est partiellement transporté par les défauts cationiques, d'un transport de matière de l'anode vers la cathode. Ce transport provoque un déplacement des interphases platine-oxyde qui est suivi par dilatométrie. Le nombre de transport cationique est calculé par la relation

$$t_{\text{cat}} = \frac{\Delta x s a z \mathrm{F}}{\mathrm{MI}t}, \qquad (1)$$

où Δx est le déplacement de l'interphase platine-oxyde; s, l'aire de la surface de l'interphase platine-oxyde; a, la masse volumique de l'oxyde; z, la charge des porteurs cationiques; F, le Faraday; M, la masse molaire de l'oxyde; I, l'intensité; t, la durée de l'électrolyse.

2. Dispositif expérimental. — Le schéma général du dispositif est représenté sur la figure 1 *a*. Nous avons utilisé un dilatomètre « Netzsch 1500 » modifié par Duclot et coll. ([13]) en ce qui concerne l'adjonction des amenées de courant.

La figure 1 *b* montre la forme de l'échantillon d'oxyde et sa disposition à l'intérieur du dilatomètre. La forme particulière de l'échantillon a pour but d'éviter que le déplacement de l'interphase de l'une des électrodes soit compensé par le phénomène inverse se produisant à l'autre électrode.

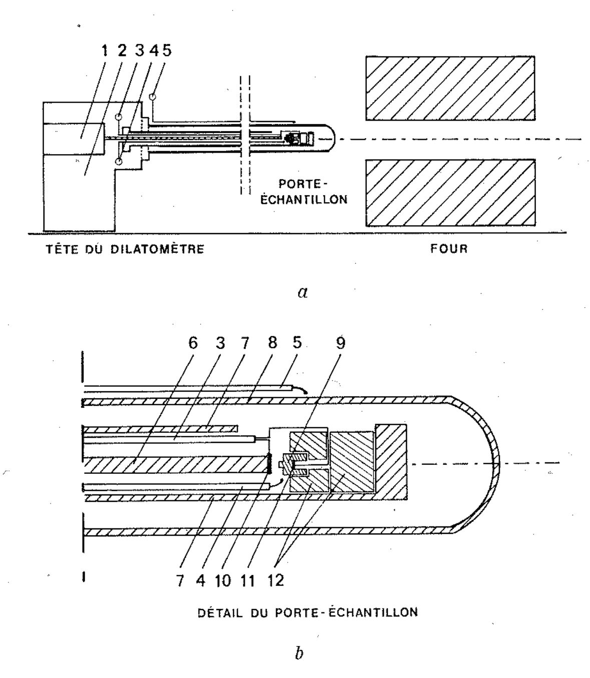


Fig. 1. — Schéma du dispositif de mesure.

1, détecteur de déplacement du poussoir du dilatomètre; 2, tête du dilatomètre; 3, amenées de courant reliées au potentiostat; 4, thermocouple de mesure de la température; 5, thermocouple de contrôle, 6, poussoir d'alumine; 7, porte échantillon; 8, gaine d'alumine; 9, échantillon étudié; 10, électrode, dont le déplacement est détecté [au cours de l'expérience, cette électrode est maintenue contre l'échantillon par le poussoir (6)]; 11, contre-électrode; 12, support et cale en alumine.

3. Étude expérimentale de monocristaux d'oxyde de magnésium. — Nous avons étudié des monocristaux obtenus par électrothermie. Une analyse spectrophotométrique qualitative indique la présence des impuretés suivantes : Cu (m), Fe (m), Si (m), Ti (f), Al (f), Mn (f), B (ff), Na (fff).

Des essais préliminaires ont montré que l'on observe bien effectivement un accroissement ou une diminution de longueur des échantillons suivant le sens de passage du courant. Toutefois, la valeur du nombre de transport déterminé à partir de la « croissance » de l'échantillon, c'est-à-dire lorsque l'on observe le déplacement de l'interphase à la cathode, est peu reproductible. Nous avons donc choisi de déterminer les nombres de transport

exclusivement à partir de la décroissance anodique. Ce choix présente par ailleurs, un autre avantage : la masse volumique M du matériau déplacé est nécessairement celle du monocristal de MgO.

Pour une même température, nous avons déterminé successivement, pour trois échantillons différents, les nombres de transport cationiques pour différentes tensions d'électrolyse (cf. *fig.* 2); dans tous les essais,

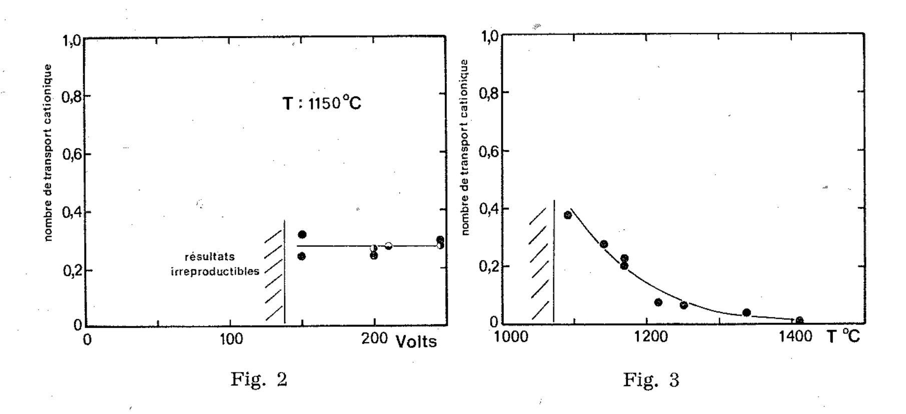


Fig. 2 Fig. 3

la densité de courant reste inférieure à 5 mA/cm². Pour le calcul de t_{cat} par la formule (1), nous avons admis $z = 2$. Les résultats ne sont reproductibles que pour une tension d'électrolyse supérieure à 150 V.

Sur la figure 3, nous avons représenté la variation du nombre de transport cationique dans l'oxyde de magnésium en fonction de la température.

4. Discussion des résultats. — Les résultats obtenus démontrent de façon certaine, l'existence d'un nombre de transport cationique, consécutif à la présence de défauts cationiques mobiles dans MgO, entre 1050 et 1350°C. Un tel phénomène avait été prévu par Mitoff [(14), (15)], en comparant les valeurs de conductivité électrique totale qu'il avait obtenues avec celles calculées à partir des études de diffusion de Linder et Parfitt (16). Les auteurs (15), (16), (17) et (18) s'accordent pour admettre que les lacunes de magnésium constituent, aux fortes pressions partielles d'oxygène, le défaut cationique prédominant. Les valeurs du nombre de transport cationique que nous avons mesurées sont inférieures aux valeurs calculées par Mitoff [(15), (19)]; cependant, leur variation avec la température est sensiblement la même. L'écart entre nos résultats et ceux de Mitoff pourrait s'expliquer par l'existence d'un nombre de transport anionique non négligeable; mais une telle explication est contradictoire avec les résultats des études de diffusion de l'oxygène effectués par Oishi et Kingery (20), selon lesquels le coefficient de diffusion de l'oxygène serait, entre 800

et 1100°C, de 100 à 1000 fois plus faible que celui du magnésium. L'écart observé devrait plutôt s'expliquer par la présence des impuretés dans le cristal, susceptible de modifier les valeurs respectives des conductivités ionique et électronique.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) G. Körtum *Treatise on electrochemistry*,, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.
(2) F. R. Duke, R. Laity, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4046.
(3) C. Wagner, *Z. Phys. Chem. Abt.*, B, 21, 1933, p. 25.
(4) M. H. Hebb, *J. Chem. Phys.*, 20, 1957, p. 185.
(5) C. Wagner, *Proc. 7th meeting C. I. T. C. E.*, Butterworths, Londres, 1957.
(6) J. Dellacherie, D. Balesdent et J. Rilling, *J. Chim. Phys.*, 1970, p. 360.
(7) P. Desmarescaux et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2111.
(8) M. C. Bullière, *Étude du Pompage électrochimique de l'oxygène dans une cellule à oxyde électrolyte solide.* (*Diplome d'Études supérieures*, Grenoble, 8 juillet 1966).
(9) Tubandt, *Handbuch Experimentalphysik*, 12, part. 1, p. 394, (Éd. W. Wien et F. Horms, Leipzig, 1932.)
(10) L. Heyne, *Nat. Bur. Stand. Spec. Public.*, 296, 1968, p. 149.
(11) M. Chemla, *Ann. Phys.* (Paris), série 13, 1956, p. 959.
(12) C. F. Cline, H. W. Newkirk, R. H. Condit et Y. Hashimoto, *Nat. Bur. Stand. Spec. Public.*, 296, 1967, p. 177.
(13) M. Duclot et C. Déportes, *J. Thermal Anal.*, 1, 1969, p. 329.
(14) S. P. Mitoff, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1261.
(15) S. P. Mitoff, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1383.
(16) R. Lidner et G. D. Parfitt, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 187.
(17) B. C. Harding, D. M. Price et A. J. Mortlock, *Phil. Mag.*, 73, 1971, p. 399.
(18) C. M. Osburn et R. W. Vest, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, (9), 1971, p. 428.
(19) S. P. Mitoff, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2561.
(20) Y. Oishi et W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, 33, 1969, p. 905.

Groupe de Recherche Électrochimie des solides,
U. E. R.
Chimie et Physicochimie des Matériaux,
Université I de Grenoble,
Domaine universitaire,
38-Saint-Martin d'Hères,
Isère.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions d'apparition d'un palier à la limite élastique dans les aciers inoxydables austenitiques* Fe-Cr-Ni *métastables*. Note (*) de MM. **Gérard Blanc** et **Roland Tricot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les aciers inoxydables austenitiques Fe-Cr-Ni du type 18/8 peuvent représenter un phénomène de palier à la limite élastique.

Ce palier apparaît à la température ambiante :

— si le point Md (point de martensite mécanique) de l'alliage est situé au-dessus de cette température (acier austenitique mécaniquement instable);

— si la contrainte nécessaire pour former par déformation une quantité notable de martensite α' (par exemple 20 %) n'est pas trop élevée (de l'ordre de 50 hbar);

— si un écrouissage préalable effectué au dessus du point Md a permis d'élever à ce niveau de contrainte la limite élastique de l'alliage, sans avoir provoqué la formation de martensite α'.

Si l'alliage n'est pas suffisamment instable, le palier n'apparaît pas à température ambiante mais il est susceptible d'apparaître à plus basse température.

Ce palier est dû au retard à la formation de martensite lors de la déformation d'une austénite préécrouie; il est en grande partie comblé au cours de la formation du palier. Celui-ci peut correspondre à un allongement de 5 à 6 %.

Les aciers inoxydables austenitiques Fe-Cr-Ni mécaniquement instables à l'ambiante peuvent présenter un phénomène de palier à la limite élastique lorsqu'ils ont subi un écrouissage préalable dans certaines conditions. On décrit les conditions d'apparition de ce palier sur trois aciers du type 18/12, 18/8 et 18/7.

Les aciers austenitiques Fe-Cr-Ni peuvent être le siège de transformations martensitiques sous contrainte s'ils sont déformés à une température inférieure à celle du point Md [1], mais leur comportement peut être fortement modifié s'ils ont subi préalablement un écrouissage effectué au-dessus de Md [2]. Cet écrouissage préalable peut, en particulier, provoquer l'apparition d'un palier à la limite élastique.

Nous avons étudié trois aciers A, B, C dont les compositions sont les suivantes :

	Cr %	Ni %	Mn %	Si %	C %
Acier A.........	17,4	12,6	1,52	0,440	0,071
» B.........	17,5	8,3	1,50	0,450	0,074
» C.........	17,8	7,4	1,56	0,360	0,050

Les points Ms et Mr sont, pour ces alliages :

	Acier A	Acier B	Acier C
Ms.........	$<$ —196°C	$\simeq$ —196°C	— 40°C
Md.........	— 30	+ 80	+110

Il est possible de faire apparaître le palier à la limite élastique sur l'acier C par un écrouissage préalable effectué à + 200°C (toutes les déformations ont été réalisées par traction). Il est toutefois nécessaire que la déformation préalable soit suffisante comme le montre la figure 1.

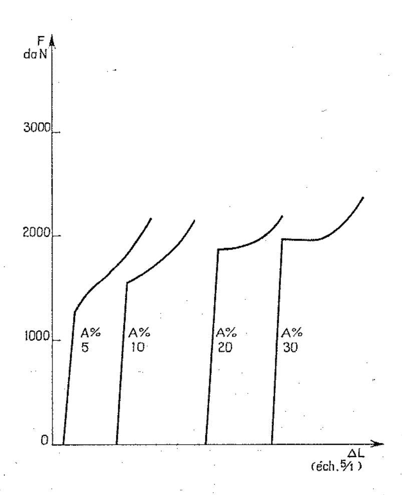


Fig. 1. — Influence de l'allongement préalable à 200°C sur l'étendue du palier à la limite élastique à 20°C (acier C).

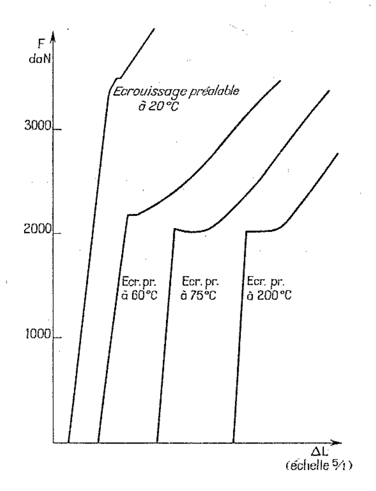


Fig. 2. — Influence de la température de l'essai d'allongement préalable (de 25 % sur la formation du palier à la limite élastique à 20°C (acier C).

La température à laquelle doit être effectuée la déformation préalable doit être supérieure ou égale à celle du point Md, comme l'indique la figure 2. Sur l'alliage C, le palier apparaît à partir de 75°C, température légèrement inférieure à celle du point Md et correspondant au maximum de plasticité ([3]).

L'alliage subit des transformations de phase au cours du palier. Il s'y forme une quantité limitée de phase ε (hexagonale) et surtout de la martensite α' cubique centrée. La phase α' est toujours moins abondante dans l'alliage préécroui, pour le même niveau de contrainte, que dans l'alliage n'ayant pas subi d'écrouissage préalable, mais la plus grande partie du retard est comblée au cours de la formation du palier (*fig.* 3, alliage C).

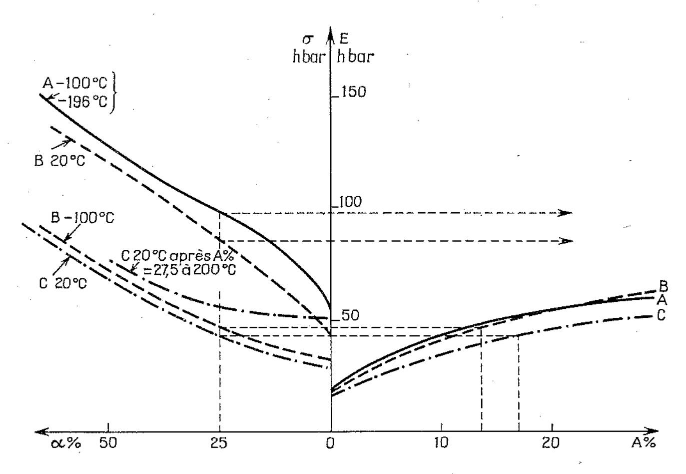


Fig. 3. — Conditions de formation d'un palier à la limite élastique.

(*a*) Pourcentage de martensite α' en fonction de la contrainte appliquée.

(*b*) Limite élastique atteinte en fonction de l'écrouissage préalable à 200°C (allongement par traction).

Sur les autres alliages plus stables, il n'apparaît pas de palier à la limite élastique, sauf pour l'acier B lorsque l'essai final est effectué nettement en dessous de la température ambiante.

Pour faire apparaître un palier à la limite élastique, les conditions suivantes doivent être remplies :

1° La température à laquelle est effectué l'écrouissage préalable doit être supérieure ou égale à celle du point Md, ce qui permet d'élever la limite élastique sans faire apparaître de phases martensitiques.

2° La température à laquelle est effectué l'écrouissage final doit être telle que le niveau de contraintes atteint devrait correspondre, dans le cas d'un alliage non prédéformé, à une transformation martensitique notable. Il est ainsi créé, par préécrouissage dans les conditions indiquées, un retard important à la transformation martensitique.

La figure 3 illustre ces relations. La partie gauche de la figure représente la proportion de phase α' formée, en fonction de la contrainte σ, au cours d'un essai de traction sur une éprouvette vierge, pour différentes

températures d'essai. L'une des courbes est relative à une éprouvette de l'acier C prédéformée à 200°C (27,5 % d'allongement à 200°C). La partie droite de la figure représente l'élévation de la limite élastique E en fonction de la déformation préalable à 200°C.

Ces courbes montrent bien que la contrainte nécessaire pour former 20 à 25 % de martensite α', à 200°C pour l'acier B ou à toute température inférieure à Md pour l'acier A, est trop élevée pour être atteinte par un écrouissage préalable à température supérieure à Md. Il n'en est pas de même pour l'acier B à — 100°C qui se comporte alors sensiblement comme l'acier C à 20°C.

Un écrouissage préalable très important devrait en principe augmenter la longueur du palier; en fait celui-ci ne dépasse guère 5 ou 6 % d'allongement par suite de la croissance plus ralentie de la martensite dans une structure très perturbée.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) D. Rousseau, G. Blanc, R. Tricot et A. Gueussier, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 67, n° 5, 1970, p. 315.

(2) G. R. Chanani, V. F. Zackay et E. R. Parker, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 133.

(3) F. Lecroisey, *Thèse*, Nancy, 1971.

Société Ugine Kuhlmann,
Centre de Recherches métallurgiques
d'Ugine,
73-Ugine, Savoie.

MÉTALLURGIE. — *Influence des éléments d'addition sur la température de transition ductile-fragile d'aciers ferritiques du type « fer-chrome-aluminium » et « fer-chrome-aluminium-silicium ».* Note (*) de MM. **Pierre Guiraldenq** (1), **Henri Coriou** et **Lucien Grall**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie les variations de la température de transition T_c ductile-fragile de ferrites « fer-chrome-aluminium » et « fer-chrome-aluminium-silicium », à l'état trempé, suivant la composition de ces alliages. En ce qui concerne la ductilité, on met en évidence l'action bénéfique du chrome, l'action fragilisante du silicium et l'influence du mode d'élaboration.

En raison des difficultés de transformation à chaud des ferrites binaires à l'aluminium au-delà de 10 % en poids (2), des nuances de remplacement on été proposées pour améliorer la ductilité et les conditions de mise en œuvre, tout en conservant malgré les additions un alliage inoxydable perméable aux neutrons. Ces ferrites contiennent du chrome ($5 < Cr^{\%}_{pds} < 25$) et des additions complémentaires d'aluminium ($2,5 < Al^{\%}_{pds} < 8$) [(3), (4)].

Tableau

(Teneurs exprimées en « pour-cent en poids »)

Coulées témoins

Type d'élaboration	C	O	N	Mn	Si	S	P	Cr	Al
A l'air	0,002	0,001	0,005	0,010	0,08	0,008	0,005	–	4,65
Sous vide	0,003	0,001	0,005	0,010	0,03	0,008	0,005	–	9,90

Coulées d'étude

Type d'élaboration	C	O	N	Mn	Si	S	P	Cr	Al
A l'air	0,020	0,001	0,010	0,010	0,05	0,004	0,005	4,80	2,80
	0,015	0,002	0,010	0,020	0,10	0,005	0,005	5,30	7,30
	0,020	0,001	0,005	0,015	2,40	0,005	0,005	0,35	2,65
	0,019	0,001	0,005	0,015	2,23	0,005	0,005	4,90	2,30
	0,021	0,002	0,010	0,015	0,05	0,005	0,005	10,40	2,60
	0,023	0,002	0,010	0,015	0,05	0,005	0,005	10,00	5,25
	0,014	0,002	0,010	0,015	0,20	0,005	0,005	10,20	7,45
Sous vide	0,004	0,002	0,004	0,050	<0,01	0,007	0,006	9,80	7,60
	0,003	0,001	0,005	0,015	2,45	0,005	0,005	9,40	2,60

Aucune étude ne semble bien montrer le déplacement de la température de transition ductile-fragile en fonction de ces additions multiples. Nous

avons donc réalisé des essais de résilience sur des aciers « fer-chrome-aluminium » et « fer-chrome-aluminium-silicium », comparés à deux alliages de référence « fer-aluminium » à 5 et 10 % en poids.

Choix des compositions. — Le tableau groupe les aciers élaborés en lingots de 15 kg sous atmosphère protectrice, forgés, puis laminés à chaud

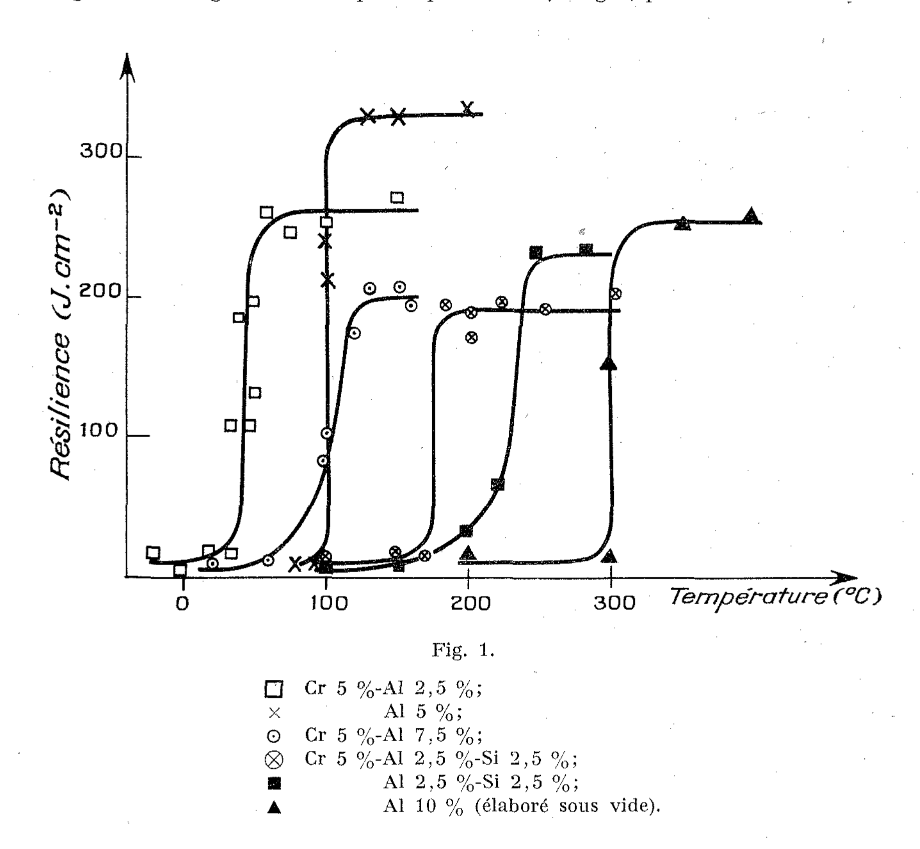


Fig. 1.

□ Cr 5 %-Al 2,5 %;
× Al 5 %;
⊙ Cr 5 %-Al 7,5 %;
⊗ Cr 5 %-Al 2,5 %-Si 2,5 %;
■ Al 2,5 %-Si 2,5 %;
▲ Al 10 % (élaboré sous vide).

à 950°C pour éviter le grossissement des grains. La teneur en carbone résiduelle est de l'ordre de 0,015 à 0,020 %. Dans quelques cas, les coulées ont été préparées sous vide (10^{-4} mm de mercure) pour suivre l'influence de la pureté.

Essais de résilience. — La température de transition T_c a été déterminée sur des éprouvettes normalisées avec entaille en V, traitées 30 minutes à 800°C puis trempées à l'eau (*fig.* 1 et 2) :

a. Cas des aciers contenant 5 % *de chrome* (*fig.* 1). La plus faible température de transition est obtenue pour l'aluminium le plus bas (2,5 %) :

l'accroissement du titre en aluminium augmente la température critique T_c. Toutefois, on constate qu'en présence de 7,5 % d'aluminium et 5 % de chrome, cette température T_c n'est pas plus élevée que pour un binaire à 5 % d'aluminium. *Le chrome réduit donc l'action fragilisante de l'aluminium*

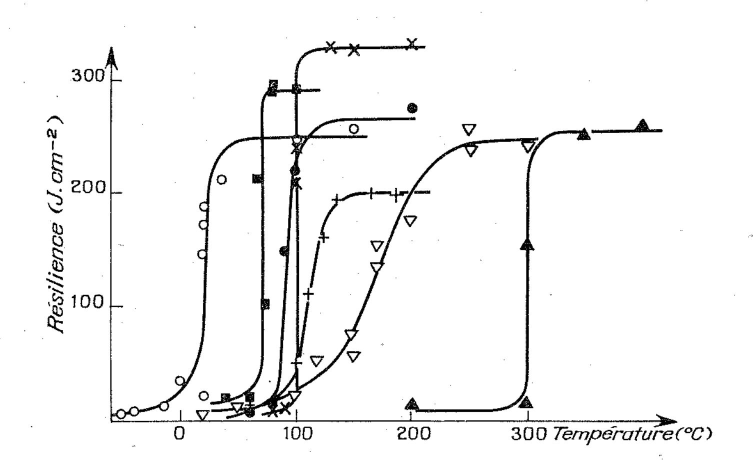


Fig. 2

○ Cr 10 %-Al 2,5 %;
■ Cr 10 %-Al 7,5 % (élaboré sous vide);
● Cr 10 %-Al 5 %;
× Al 5 %;
+ Cr 10 %-Al 7,5 %;
△ Cr 10 %-Al 2,5 %-Si 2,5 % (élaboré sous vide);
▲ Al 10 % (élaboré sous vide).

Le silicium, au contraire, est fragilisant. Combiné à l'aluminium (2,5 % Al + 2,5 % Si), il accroît brutalement T_c :

5 % Al : $T_c = + 100°C$,
2,5 % Al + 2,5 % Si : $T_c = + 230°C$.

Une addition de 5 % en chrome combat encore l'effet fragilisant du silicium et de l'aluminium :

5 % Cr + 2,5 % Al + 2,5 % Si : $T_c = + 180°C$.

b. Cas des aciers contenant 10 % *de chrome* (*fig.* 2). T_c est d'autant plus élevée que le pourcentage en aluminium est fort, mais l'élévation de la teneur en chrome de 5 % à 10 % se révèle bénéfique :

5 % Cr + 2,5 % Al : $T_c = + 40°C$,
10 % Cr + 2,5 % Al : $T_c = + 20°C$.

Notons également que l'élaboration sous vide, qui réduit la teneur en carbone ($C < 0,005\ \%$), abaisse la température critique par rapport à celle relevée sur une coulée à l'air ($0,014\ \%$ C) :

$$C = 0,004\ \%\ (Cr = 10\ \% + Al = 7,5\ \%) :\quad T_c = +\ 110^\circ C,$$
$$C = 0,014\ \%\ (Cr = 10\ \% + Al = 7,5\ \%) :\quad T_c = +\ 70^\circ C.$$

Enfin, l'effet fragilisant du silicium combiné à celui de l'aluminium, déjà diminué par la présence de 5 % de chrome, l'est encore plus pour une teneur de 10 % : la transition ductile-fragile est étalée vers les basses températures.

Conclusions. — A l'état trempé, les ferrites « fer-chrome-aluminium » ($Cr = 5$ et $10\ \%$; $Al = 2,5$, 5 et $7,5\ \%$) présentent une température de transition plus basse que celle des alliages binaires « fer-aluminium » à 5 et 10 % d'aluminium.

L'action bénéfique du chrome sur la ductilité des ferrites à l'aluminium est analogue à celle que l'on retrouve sur les ferrites au chrome trempées, jusqu'à 10 % [5].

Le silicium, bien connu par son action fragilisante sur les ferrites binaires [6], est à éviter car il relève très rapidement la température T_c.

Notons enfin l'effet bénéfique de l'élaboration sous vide qui, donnant une faible teneur en carbone ($C < 0,005\ \%$), repousse plus bas la température de fragilisation au même titre que sur les ferrites binaires à l'aluminium [7].

(*) Séance du 27 octobre 1971.

[1] Actuellement, Laboratoire de Métallurgie, École Centrale, 69-Lyon-Ecully, Rhône.

[2] G. Sainfort, P. Mouturat, P. Pépin, J. Petit, G. Cabane et M. Salesse, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 60, 1963, p. 124.

[3] S. L. Case et K. R. Van Horn, *Aluminium in Iron and Steel*, Chapman-Wiley, 1953, p. 279.

[4] J. J. Mueller, *Metal Progress*, septembre 1964, p. 158.

[5] W. P. Rees, B. E. Hopkins et H. R. Tipler, *J. Iron and Steel Inst.*, mai 1954, p. 93.

[6] G. Odin, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1965.

[7] P. Jolly, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1969.

P. G. :
Centre de Recherches C. A. F. L.,
42-Unieux, Loire;

H. C. et L. G. :
Service d'Étude de la Corrosion
et d'Électrochimie,
Centre d'Études nucléaires,
92-Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Sur les couches de diffusion aluminium-fer obtenues sur le fer α par interaction surface métallique-phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Étienne Rakotomaria** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

A 850°C par action de la phase gazeuse $AlCl_3$, HCl, H_2 en équilibre avec des alliages aluminium-fer de différentes compositions, se développent à la surface du fer des couches de diffusion dont la nature et la composition sont fonction du rapport Al/Fe de l'alliage réactionnel. Avec des alliages de composition Al/Fe > 3, la couche superficielle est formée de cristaux du composé Fe_2Al_5 orientés suivant la direction | 001 |, avec des alliages de composition Al/Fe < 2, la couche superficielle est faite de la solution solide α qui croît de façon épitaxique.

L'étude de l'action de la phase gazeuse $AlCl_3$, HCl, H_2 en équilibre avec des alliages aluminium-fer de différentes compositions sur la surface du fer n'a pas fait, à notre connaissance, l'objet d'une étude systématique complète. La nature des phases obtenues en surface est controversée [(1), (2), (3)].

Le dispositif expérimental est fait d'une capsule cylindrique semi-étanche, en fer doux (longueur : 100 mm; diamètre : 26 mm), placée à l'intérieur d'un tube laboratoire en acier réfractaire. L'ensemble est maintenu sous hydrogène purifié pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons de fer Armco (10×10×1 mm) sont polis mécaniquement, puis soumis à un recuit de purification sous hydrogène (1050°C, 2 h). La phase gazeuse est obtenue par mise en équilibre à la température de traitement du mélange homogène des solides : alliage fer-aluminium en poudre 20 %, chlorure d'ammonium 2 %, oxyde d'aluminium 78 %. L'oxyde d'aluminium inerte assure la dispersion de la phase métallique. Les alliages aluminium-fer sont préparés à partir d'aluminium en poudre et de fer ex-carbonyle, le mélange est comprimé sous 3 t/cm^2, porté sous hydrogène à 1000°C, pendant 72 h, puis réduit en poudre. Les échantillons de fer purifié sont disposés à l'intérieur de la capsule, entourés du mélange alliage fer-aluminium, oxyde d'aluminium, chlorure d'ammonium puis portés à 850°C pendant 2 h. En fin d'expérience l'ensemble tube laboratoire-capsule est refroidi rapidement par trempe à l'eau.

Les couches de diffusion obtenues sont analysées successivement avec un microscope métallographique, un microduromètre « Reichert », par diffraction de rayons X, à l'aide d'une sonde électronique « Cameca ».

Résultats. — 1. *Alliage réactionnel :* Rapport atomique Al/Fe = 3. — Après action de la phase gazeuse les échantillons sont gris. Sur une coupe micrographique après une attaque au nital suivie d'une attaque par une

solution bouillante d'hydroxyde de sodium deux couches apparaissent : une couche externe épaisse et dure ($H_v = 800$ kg/mm²) et une couche interne mince et de dureté plus faible ($H_v = 200$ kg/mm²). Les raies du diagramme de diffraction de rayons X effectué sur la poudre obtenue à partir des couches enlevées mécaniquement correspondent à la phase η Fe_2Al_5 orthorhombique, groupe d'espace C *mcm*, $a = 7,67$ Å, $b = 6,40$ Å, $c = 4,20$ Å seule. L'analyse de la surface au diffractomètre à compteur

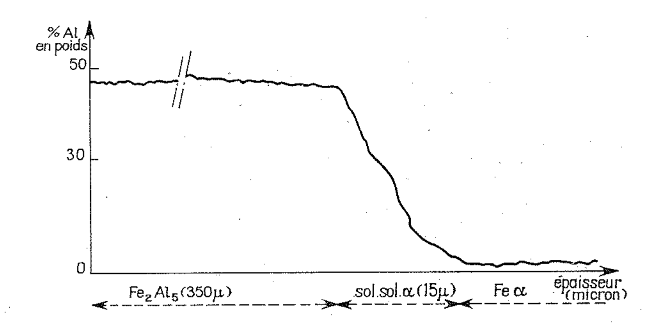


Fig. 1. — Courbe concentration-profondeur, alliage réactionnel : rapport atomique Al/Fe = 3 (microanalyseur à sonde électronique, raie K_αFe).

montre que les raies (002) et (004) sont très renforcées alors que les raies (*hk*0) diminuent d'intensité et même disparaissent. Les cristaux de la phase η Fe_2Al_5 sont orientés, leur axe cristallographique est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'étude de la face interne des couches détachées chimiquement montre que la couche interne est formée de la solution solide α fer-aluminium. Ces résultats sont confirmés par analyse à la sonde électronique (*fig.* 1).

TABLEAU I

Diagramme de diffraction de rayons X de la solution solide α fer-aluminium désordonnée, raie K_α du cobalt.

d mesuré	I	*h k l*	*d* mesuré	I	*h k l*
2,04.........	tF	1 1 0	1,02.........	f	2 2 0
1,45.........	f	2 0 0	0,91.........	f	3 1 0
1,18.........	mF	2 1 1			

2. *Alliage réactionnel :* Rapport atomique Al/Fe = 2. — Après traitement, les échantillons sont brillants. Sur une coupe micrographique, après attaque au nital, on observe deux couches : une couche externe de dureté décroissante ($H_v < 450$ kg/mm²), une couche interne plus épaisse de dureté décroissante ($H_v < 350$ kg/mm²). Ces deux couches sont faites

de cristaux basaltiques perpendiculaires à la surface. Une étude effectuée sur des monocristaux de fer montre que la croissance des couches de diffusion est épitaxique ([4]). L'analyse cristallographique montre qu'en surface nous sommes en présence de la solution solide α fer-aluminium ordonnée du type FeAl et de la solution solide α fer-aluminium désordonnée

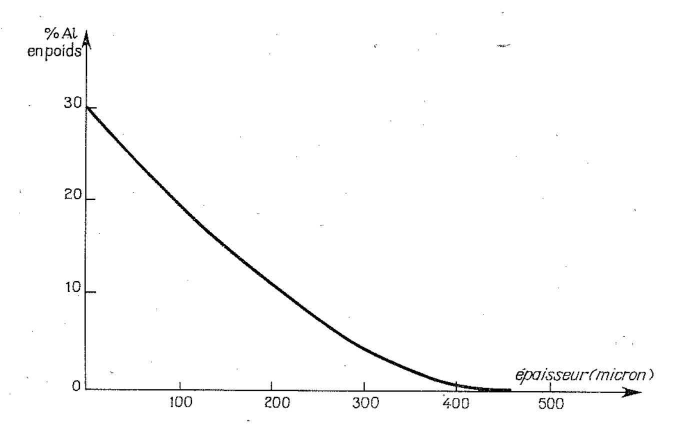


Fig. 2. — Courbe concentration-profondeur, alliage réactionnel : rapport atomique Al/Fe = 2 (microanalyseur à sonde électronique, raie $K_\alpha Fe$).

à l'intérieur. L'analyse à la sonde électronique confirme ces résultats (*fig.* 2).

3. *Alliage réactionnel :* Rapport atomique Al/Fe = 1. — Les échantillons sont très brillants. Sur une coupe micrographique on observe une seule

TABLEAU II

Diagramme de diffraction de rayons X de la solution solide α fer-aluminium ordonnée du type Fe_3Al, *raie* K_α *du coball.*

d mesuré	I	d_{Fe_3Al} A. S. T. M	*h k l*
3,33	f	3,34	1 1 1
2,89	tf	2,89	2 0 0
2,04	TF	2,04	2 2 0
1,78	ttf	1,79	3 1 1
1,67	f	1,67	2 2 2
1,45	F	1,45	4 0 0
1,33	ttf	1,33	3 3 1
1,29	ttf	1,29	4 2 0
1,18	TF	1,18	4 2 2
1,11	ttf	1,11	{ 5 1 5 { 3 3 3
1,02	f	1,02	4 4 0

couche de cristaux basaltiques perpendiculaires à la surface. La croissance de la couche de diffusion est épitaxique. L'analyse par diffraction de rayons X montre que nous sommes en présence d'une solution solide α fer-aluminium désordonnée (tableau I). Un recuit (500°C, 72 h), fait apparaître toutes les raies de surstructure correspondantes à la solution solide ordonnée du type Fe_3Al (tableau II).

Conclusion. — Lors de l'action à 850°C de la phase gazeuse $AlCl_3$, HCl, H_2 en équilibre avec des alliages aluminium-fer de compositions variables sur la surface d'échantillons de fer, une réaction chimique de transport se développe, de l'aluminium est apporté sur la surface du fer, la diffusion intermétallique intervient. La nature et la composition de la couche superficielle sont fixées par la composition de l'alliage réaetionnel fer-aluminium suivant les domaines à une phase du diagramme d'équilibre fer-aluminium.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

(1) A. Hrbek, *Hutnik* (Prague), 13, n° 9, 1963, p. 435.
(2) G. Kremer et K. E. Volk, *Stahl. u. Eisen.*, 66-67, 1947, p. 250.
(3) P. Grobner, *Hutnické listy*, n° 10, 1955, p. 600.
(4) G. Monnier, S. Audisio et E. Rakotomaria, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 929.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 906,
Tananarive, Madagascar,
et
Laboratoire de Chimie et Science
des Matériaux,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Sur la fragilisation par l'hydrogène cathodique du fer de zone fondue additionné de faibles quantités de carbone.*

Note (*) de MM. **Michel Cornet**, **Jean Louis Dillard** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après introduction de 100 à 600 10.$^{-6}$ de carbone, la fragilisation du fer de zone fondue par l'hydrogène reste réversible. Au cours de la traction en présence d'hydrogène, la fissuration, intergranulaire dans le fer très pur, devient transgranulaire en présence de ces faibles concentrations de carbone.

L'étude de la perméation de l'hydrogène dans du fer de zone fondue contenant, après traitement carburant, jusqu'à 400.10^{-6} de carbone [1] a montré l'absence de précipitation de l'hydrogène diffusant. Le char-

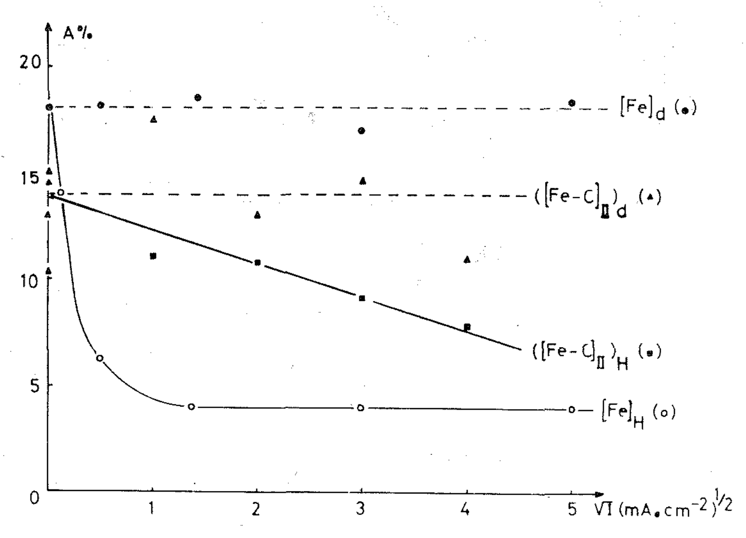


Fig. 1. — Variation de l'allongement à la rupture A % en fonction de la racine carrée de la densité du courant de chargement en hydrogène :

(*a*) en présence d'hydrogène : $(Fe)_H$, fer de zone fondue : $[(Fe\text{-}C)_{II}]_H$, fer de zone fondue carburé à 630.10^{-6};

(*b*) sans hydrogène : $(Fe)_d$, fer de zone fondue : $[(Fe\text{-}C_{II})]_d$, fer de zone fondue carburé à 630.10^{-6}.

gement en hydrogène cathodique ne peut donc entraîner aucune décohésion, soufflures ou fissures, dans les alliages purs fer-carbone. Ce comportement est identique à celui du fer de zone fondue polycristallin non allié [[2], [3]], pour lequel des essais de fragilisation ont révélé par ailleurs une sensibilité importante à la rupture fragile intergranulaire en présence d'hydrogène [4].

La comparaison de la fragilisation du fer de zone fondue et du fer Armco avait montré l'importance du rôle des impuretés en général. Les mêmes essais appliqués au fer de zone fondue allié à de faibles quantités de carbone, précisent le rôle de cette impureté majeure du fer.

Le fer de zone fondue est laminé, découpé à l'emporte-pièce, recuit pendant 12 h à 850°C sous hydrogène pur et sec. La surface des éprouvettes

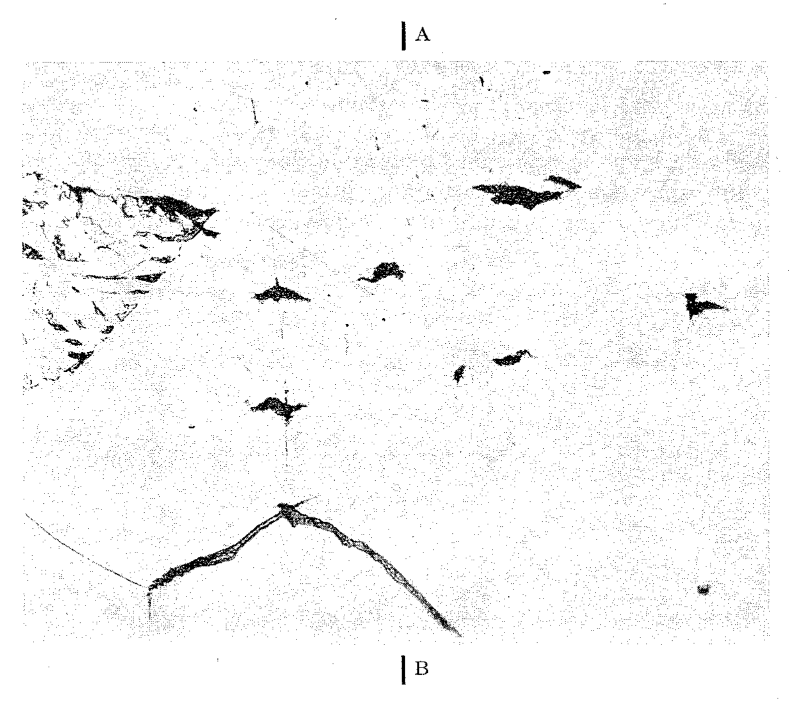


Fig. 2. — Fissuration transgranulaire, sur les ilôts de perlite, sur les joints et dans les grains, de l'alliage $(Fe\text{-}C)_{II}$ rompu en présence d'hydrogène ($I = 9\ mA.cm^{-2}$). Axe de traction A-B. ($G \times 120$.)

présente en moyenne sept grains par millimètre carré. La carburation, effectuée à 800°C en atmosphère de méthane et hydrogène, ne modifie pas la structure de recristallisation et permet d'effectuer la comparaison fer-fer carburé en éliminant l'effet de taille de grain. Un refroidissement lent termine le recuit de carburation et la perlite se forme lorsque la concentration en carbone est suffisante.

L'allongement à la rupture en présence d'hydrogène et celui enregistré après dégazage ont été comparés pour différentes densités de courant de chargement. Les résultats relatifs à deux séries d'éprouvettes carburées, l'une contenant 190.10^{-6} de carbone $(Fe\text{-}C)_I$, et l'autre 630.10^{-6} $(Fe\text{-}C)_{II}$,

sont examinés conjointement aux résultats précédemment obtenus, selon une méthode semblable [4], sur le fer de zone fondue non allié (Fe) contenant de 7 à 15.10^{-6} de carbone. La concentration en oxygène de 30.10^{-6} dans le fer non allié, est identique après la carburation.

En présence d'hydrogène, l'allongement de l'alliage $(Fe\text{-}C)_{II}$ diminue lentement pour des densités de courant croissantes [*fig.* 1, courbe $[(Fe\text{-}C)_{II}]_{H}$]

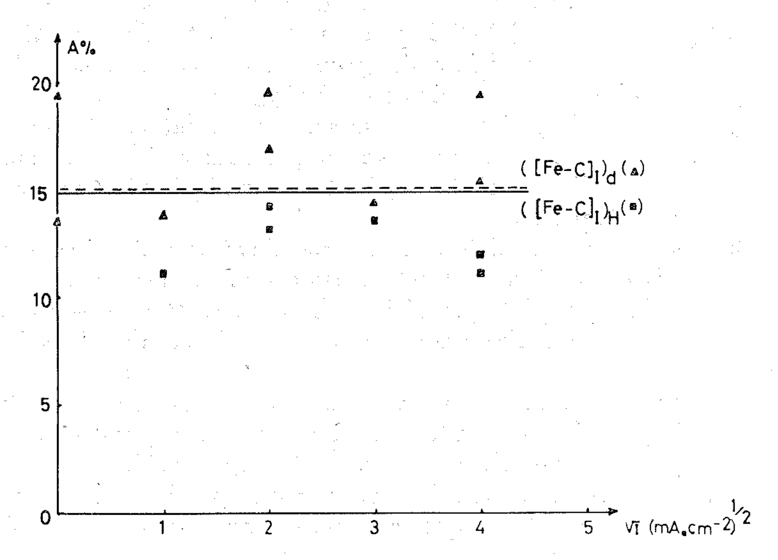


Fig. 3. — Variation de l'allongement à la rupture A % en fonction de la racine carrée de la densité du courant de chargement en hydrogène, de l'alliage $(Fe\text{-}C)_{I}$: (*a*) en présence d'hydrogène : $[(Fe\text{-}C)_{I}]_{H}$; (*b*) sans hydrogène : $[(Fe\text{-}C)_{I}]_{d}$.

alors que celui du fer de zone fondue non allié décroît brutalement puis reste constant et proche de 4 % [*fig.* 1, courbe $(Fe)_{H}$]. La rupture intergranulaire du fer de zone fondue (Fe), n'est pas observée pour l'alliage $(Fe\text{-}C)_{II}$ qui présente une fissuration transgranulaire en relation avec les îlots de perlite, sur les joints et à l'intérieur des grains (*fig.* 2).

La fragilisation de l'alliage $(Fe\text{-}C)_{II}$ est totalement réversible, comme celle du fer de zone fondue. En effet, l'allongement des éprouvettes dégazées est égal à l'allongement d'éprouvettes non chargées en hydrogène [*fig.* 1, courbes $[(Fe\text{-}C)_{II}]_{d}$ et $(Fe)_{d}$]; leur rupture est ductile et les fissures sont absentes.

L'allongement du fer de zone fondue carburé à 190.10^{-6}, dont les valeurs présentent une dispersion importante, ne semble pas cependant, sensiblement diminué, ni en présence d'hydrogène, ni *a fortiori* après son départ (*fig.* 3) et une éventuelle influence de l'hydrogène présent au cours de la traction resterait très inférieure à l'influence précédemment mise en évidence

sur l'alliage $(Fe\text{-}C)_{II}$. La fracture en présence d'hydrogène présente un aspect identique à celui de l'alliage $(Fe\text{-}C)_{II}$ hydrogéné, mais s'accompagne d'une striction souvent importante; elle est à nouveau totalement ductile après dégazage. La fissuration transgranulaire, obtenue en présence d'hydrogène, n'apparaît pas sur les éprouvettes dégazées.

Des essais de traction en présence d'hydrogène ont été également effectués sur des monocristaux de fer de zone fondue, préparés selon la méthode de Serreau [5] et contenant 7.10^{-6} de carbone et 10.10^{-6} d'oxygène. Ils ont montré que l'absence des joints de grains supprime la possibilité de fragilisation du fer de zone fondue par l'hydrogène.

La précipitation d'hydrogène, et par suite la formation de soufflures, ne se produisant pas plus dans le fer de zone fondue carburé que dans le fer de zone fondue non allié, la fragilisation par l'hydrogène de ces fers est totalement réversible.

La fissuration intergranulaire, en présence d'hydrogène, du fer de zone fondue soumis à un effort de traction devient impossible lorsque ce fer est carburé et la rupture intergranulaire n'est plus observée. La carburation du fer de zone fondue renforce donc, dans nos conditions d'essai, les joints de grains.

Sur les polycristaux de fer de zone fondue carburés, la traction en présence d'hydrogène fait apparaître une fissuration transgranulaire. Cette fissuration provoque une faible diminution d'allongement du fer carburé à 630.10^{-6}. En présence de 190.10^{-6} de carbone, la baisse d'allongement du fer de zone fondue est pratiquement nulle, la fissuration intergranulaire ne pouvant plus avoir lieu et la fissuration transgranulaire restant difficile.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) J. L. Dillard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971 (à paraître).

(2) W. Raczynski et Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 294.

(3) J. L. Dillard, *Mém. Scient. Rev. Mét.* 67, 1970, p. 767.

(4) M. Cornet, W. Raczynski et Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1643.

(5) Mlle A. M. Wache et A. Serreau, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1470.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Limite et énergie d'activation de l'anhydrisation thermique de l'acide polyacrylique.* Note (*) de MM. **Jean Lleras** et **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

La déshydratation thermique de l'acide polyacrylique à l'état solide est une réaction topochimique aléatoire vérifiant la limite de Flory et dont l'énergie d'activation augmente régulièrement avec le degré d'avancement.

Les enregistrements de thermogravimétrie isotherme [1] pour étudier la déshydratation de l'acide polyacrylique (A. P. A.) sont exploités suivant l'équation :

$$-\frac{dh}{dt} = k_n \mathrm{F}(h), \qquad \text{avec} \quad h = \frac{m_\infty - m}{m_\infty}, \tag{1}$$

où m_∞ est la perte de masse pour un temps de réaction infini et m la perte de masse à l'instant t. L'équation habituelle $\mathrm{F}(h) = h^n$ n'étant justifiable que sur la base de l'expérience, on essaie d'ajuster par la méthode des moindres carrés pondérés non seulement m_∞ et k_n mais aussi n. La fonction (2) à ajuster découle de l'intégration de (1),

$$\frac{1}{n-1}\left[\left(\frac{m_\infty}{m_\infty - m}\right)^{n-1} - 1\right] - k_n t = 0. \tag{2}$$

Les valeurs ajustées n^* varient de 2,0 à 2,78 (tableau I, ligne 2); aucune interprétation n'est proposée sur la dispersion de n^*; mais dans une expé-

Tableau I

Résultats des ajustements par la méthode des moindres carrés pondérés des paramètres n^*, m^*_∞ des équations (2) *et* (3)

Température (°C)...	113	116	126	136	138	Moyennes pondérées Écart-type
n^*...............	2,78	2,55	2,75	2	2,73	
$100 \times \frac{m^*_\infty}{m_\infty}$, équ. (2)..........	86,7	90,9	84,4	82,2	88,6	86,5 0,26
$100 \times \frac{m^*_\infty}{m_\infty}$, équ. (3)..........	87,4	91,4	85,6	81,7	87,9	87,5 1,22

rience donnée la fonction (2) représente assez bien nos résultats expérimentaux eu égard aux écarts dont la systématique est aléatoire. Dans le but de savoir si l'équation (2) est vraiment la meilleure possible pour représenter nos données expérimentales, nous allons comparer les ajuste-

ments des équations (2) et (3) :

$$(3) \qquad a x^2 + b x + c - t = 0, \qquad \text{avec} \quad x = \frac{m}{m_\infty - m}.$$

Nous ajustons les constantes a^*, b^*, c^* et m_∞^*. Les valeurs des sigmas carrés pour les ajustements de nos données sur les équations (2) et (3) ne sont pas significativement différentes. Ces deux équations représentent donc également nos données expérimentales. Les résultats obtenus pour m_∞^* sont égaux aux erreurs d'expérience près. Ainsi dans le tableau I (lignes 3 et 4) on constate que les rapports de m_∞^* sur m_∞ stœchiométrique diffèrent très peu. Mais ce rapport peut être évalué théoriquement. En effet, à l'état solide, la réaction d'anhydrisation aura lieu entre deux carboxyles voisins. Cette réaction se produisant ainsi au hasard le long de la chaîne entraînera l'isolement d'un certain nombre de carboxyles qui seront dans l'impossibilité de réagir, sinon avec un autre carboxyle situé sur une autre chaîne. Partant de l'hypothèse que seule la réaction intramoléculaire a lieu, un certain nombre de carboxyles se trouvera isolé en fin de réaction. Flory [2] a fixé leur importance à 13,53 % dans le cas où seuls les carboxyles qui réagissent sont en position 1-3 le long de la chaîne. En général, la polymérisation radicalaire donne lieu à un enchaînement des motifs monomères dans le même sens : enchaînement « tête à queue » avec au maximum 1 à 2 % de « tête à tête » ou « queue à queue ». Les carboxyles étant en position 1-3; on doit donc s'attendre à trouver un pourcentage m_∞^* sur m_∞ stœchiométrique voisin de 86,5 %. Cela est vrai aux erreurs expérimentales près pour les manipulations aux températures 113, 126, 138°; un écart plus important est noté sur les deux autres expériences (tableau I, lignes 3, 4). Cependant les valeurs moyennes pondérées sont égales à 86,5 et 87,5. Comme l'APA utilisé, préparé par polymérisation radicalaire [3], et dosé par potentiométrie, présente la teneur théorique en carboxyles à 0,1 % près, on peut conclure que la réaction d'anhydrisation est intramoléculaire. Ceci est confirmé par la solubilité du polyanhydride obtenu dans le diméthylformamide et dans le diméthylsulfoxide [4].

L'autre intérêt de ces ajustements des fonctions (2) et (3) est la mesure de l'énergie d'aetivation E. L'équation (2) donne k_n^* ajusté en même temps que n^* et m_∞^*. Nous pouvons donc calculer E. Cependant, comme certains auteurs [4] ont trouvé l'ordre 1 pour l'acide polyacrylique et d'autres [[5], [6]] l'ordre 2 pour des polymères vinyliques, nous avons ajusté k^* et m_∞^* en fixant successivement $n = 1$, puis $n = 2$. Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation dans chaque cas (tableau II, ligne 2) ne sont pas significativement différentes. Cependant, pour $n = 1$, nous trouvons une valeur de m_∞^* aberrante, car inférieure aux données expérimentales en fin de réaction, et de plus, les variances externes sont environ 100 fois supérieures à celles obtenues avec n^*. La valeur 1 pour l'ordre de la réaction ne convient pas à l'exploitation de nos données suivant

l'équation (2). L'énergie d'activation trouvée ([4]) pour $n = 1$ (26 kcal), est voisine de notre résultat. Mais c'est de l'exploitation graphique de Ln h en fonction du temps qu'ont été tirés l'ordre 1 et la valeur de k pour chaque température. Or, l'expression de h contient m_∞, et nous avons vu que la vraie valeur de m_∞ était inférieure de 13,5 % à la valeur stœchiométrique. Un calcul rapide montre que cette confusion introduit une erreur systématique sur h allant, pour le domaine étudié ([4]), de 7 à 28 %, ce qui renforce notre scepticisme sur la valeur trouvée pour l'ordre de la réaction. Toutefois, si chaque diagramme est exploité graphiquement de la même façon, les valeurs de k seront erronées à un facteur multiplicatif près. L'erreur se trouvant donc reportée en grande partie sur le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius, les valeurs de E peuvent être voisines des valeurs correctes.

TABLEAU II

Énergies d'activation calculées,
d'une part avec les valeurs k_n^*, k_2^*, k_1^*, déduites de l'équation (1)
lorsque successivement n est ajusté, pris égal à 2, et à 1 et, d'autre part,
avec les valeurs des vitesses à avancement constant calculées par l'équation (4).

				Vitesses à avancement constant (%)				
Méthode de calcul...	k_n^*	k_2^*	k_1^*	40	50	60	70	80
E (kcal)............	28,4	23,4	23,9	22,3	23,6	25,4	27,75	30,7
$\sigma_{(E)}$...............	0,6	1,3	3,2	0,4	0,4	0,43	0,48	0,57

En fait, nous situons le problème au niveau de l'expression analytique de F (h). Adopter F (h) $= h^n$ ne repose sur aucun modèle théorique valable; cela revient à adopter une loi arbitraire à deux paramètres ajustables. Toute autre expression présentant un nombre de degrés de liberté au moins égal peut être valablement testée. C'est pourquoi, une méthode ([7]) qui ne fait aucune hypothèse sur F (h) pour calculer E nous paraît plus sûre. Si la réaction admet dans l'intervalle de température étudié une seule valeur de l'énergie d'activation, la variation en fonction de T^{-1} du logarithme de la vitesse prise à une valeur de h donnée doit être linéaire avec une pente — E/R. Cette vitesse peut se calculer, pour toute valeur de h choisie à partir de l'équation (3) :

$$(4) \qquad -\frac{dh}{dt} = h^2\left(2a\frac{1-h}{h} + b\right)^{-1}.$$

Les résultats se trouvent dans le tableau II pour différents avancements allant de 40 à 80 % de la réaction maximale, domaine qui est couvert au moins par quatre expériences sur cinq. Dans cet intervalle nous constatons une variation monotone de E. En extrapolant paraboliquement

le domaine 40-80 % on obtient E = 38 ± 3 kcal, pour le départ de la dernière molécule d'eau. Cette valeur est élevée mais une valeur de 37 ± 3 kcal a été avancée pour l'acide polyméthacrylique ([5]). Mais c'est la mise en évidence de l'accroissement de E au fur et à mesure de la réaction qui est intéressante. Bien que l'accord, indiqué plus haut, de la limite expérimentale m_{∞}^{*} avec la valeur statistique théorique indique que tous les carboxyles sont équivalents, il n'est pas interdit que leur réactivité commune varie en cours de réaction. Les échantillons étudiés n'étant pas définis du point de vue stéréorégularité, aucune explication de ce phénomène ne sera avancée ici.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

([1]) S. Combet et J. Lleras, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1280.
([2]) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1518.
([3]) H. M. Rife et A. H. Walker, Brevet U. S. nº 2.789.009, 6 avril 1957.
([4]) A. Eisenberg, T. Yokoyama et E. Sambalido, *J. Polymer Sci.*, 1969, Part. A, 1, nº 7, p. 1717-1728.
([5]) D. H. Grant et N. Grassie, *J. Polymer Sci.*, 1960, p. 125-134.
([6]) B. Kbazche, Krisher et H. J. Heinrich, *Chem., Ingr. Tech.*, 32, 1960, p. 598-605.
([7]) R. Audebert et C. Audineau, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 617-623.

Laboratoire de Physicochimie ionique et macromoléculaire,
3, *place Victor-Hugo,*
13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur la complexation des alcoylchlorogallium par la triméthylphosphine : étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Raymond Haran** et **Jean-Pierre Laurent**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude par résonance magnétique des noyaux ^1H des conditions de formation des composés d'addition entre les acides de Lewis du type Cl_nGaR_{3-n} (n = 0,1,2 ou 3) et la triméthylphosphine permet de conclure à l'existence de composés équimoléculaires assez fortement dissociés. La constante de formation de ces composés augmente avec le nombre d'atomes de chlore liés au gallium. De plus, nous avons constaté que la constante de couplage J^2_{PCH} change de signe à la complexation.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons étudié, à l'aide essentiellement de la spectroscopie de résonance magnétique des noyaux ^1H, les conditions de formation des composés d'addition susceptibles de se former entre des acides de Lewis du type Cl_nGaR_{3-n} ($n = 0$, 1, 2 ou 3 et $R = C_4H_9$) et diverses bases telles que la triéthylamine [(1), (2)], le diéthylsulfure et le diéthyléther (3).

Nous nous proposons d'étendre cette étude aux cas des complexes formés par les chloroalcoylgallium avec la triméthylphosphine.

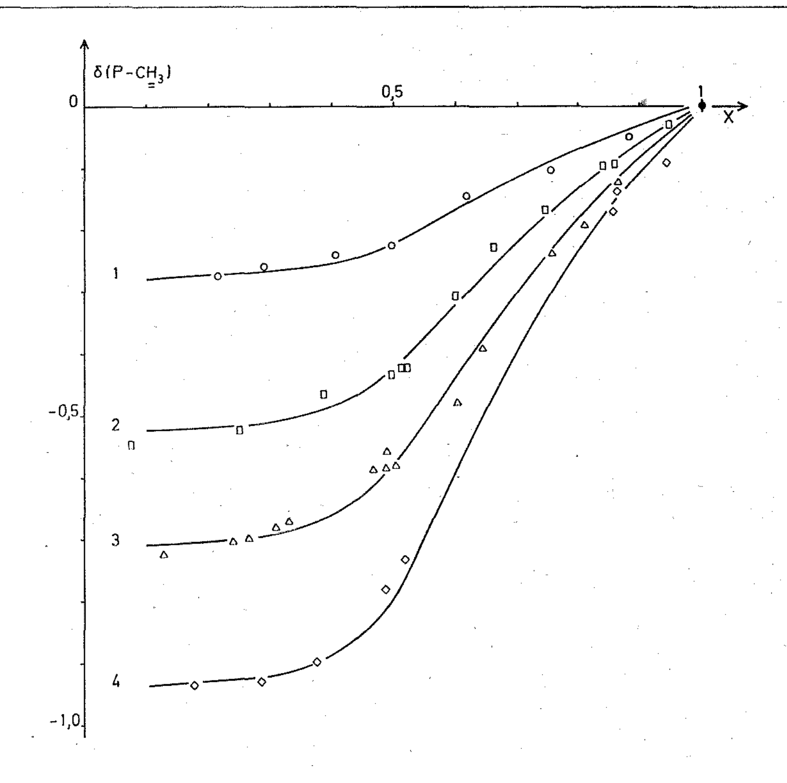
Dans tous les systèmes envisagés, même ceux qui renferment un excès de base par rapport à la quantité stœchiométrique, nous n'avons décelé qu'un seul ensemble de signaux attribuable aux protons $P(C\underline{\underline{H}}_3)_3$. Cette situation est significative d'un échange rapide des noyaux ^1H entre les formes libre et complexée de la phosphine. Dans ces conditions, le déplacement chimique observé (δ) (pris égal à la distance séparant le centre du doublet ($P-C\underline{\underline{H}}_3$) du signal de référence), pour ces noyaux est égal à la moyenne pondérée des déplacements présentés par ces mêmes noyaux engagés dans la base libre (δ_l) et complexée (δ_c) :

$$\delta = \frac{x - Z}{x}\,\delta_l + \frac{Z}{x}\,\delta_c,$$

x et Z désignant respectivement le nombre de moles de base total et de complexe dans le mélange, ou, en introduisant la constante de formation K et en posant $\delta_l = 0$:

$$\delta = \frac{\delta_c}{2x}\left[1 - \left(1 - \frac{4\mathrm{K}\,x\,(1-x)}{1+\mathrm{K}}\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

L'analyse des résultats s'effectue, suivant le processus préconisé par Mavel (4), en recherchant les valeurs de δ_c et de K qui, utilisées dans cette relation, permettent de rendre compte au mieux de l'évolution du paramètre expérimental.



Nous avons reproduit sur la figure, d'une part, les valeurs expérimentales (points) des déplacements des noyaux $P-C\underline{\underline{H}}_3$ en fonction de X et, d'autre part, les courbes théoriques (traits pleins) correspondant aux valeurs de δ_c et de K indiquées dans le tableau (4e et 3e colonnes).

TABLEAU

N°	Composé	K	δ $C\underline{\underline{H}}_3(10^{-6})$	J^2_{PCH} (Hz)
0.........	$(CH_3)_3P$	–	0	+ 2,1
1.........	$(CH_3)_3P \rightarrow GaR_3$	15	—0,300	— 6,0
2.........	$(CH_3)_3P \rightarrow GaR_2Cl$	15	—0,570	— 8,4
3.........	$(CH_3)_3P \rightarrow GaRCl_2$	20	—0,750	—11,0
4.........	$(CH_3)_3P \rightarrow GaCl_3$	30	—0,970	—12,9

Dans le cas des complexes $(CH_3)_3P \rightarrow GaCl_nR_{3-n}$, nous devons noter que les spectres de résonance des protons $P(C\underline{\underline{H}}_3)_3$ se présentent sous la forme d'un doublet par suite de l'intervention du couplage J^2_{PCH}. On constate expérimentalement que la séparation effectivement observée entre les deux composants de ce doublet varie également en fonction de la nature

du mélange examiné ou plus exactement en fonction du rapport des concentrations de triméthylphosphine et de chloroalcoylgallium.

En valeur absolue, cette séparation, qui est égale à 2,1 Hz pour une solution de phosphine pure, diminue quand on ajoute de l'accepteur, puis augmente pour atteindre une valeur pratiquement constante lorsque la phosphine est en défaut par rapport à la quantité nécessaire pour former un complexe équimoléculaire. Une telle évolution ne peut s'expliquer que si on admet que la constante de couplage J^2_{PCH} change de signe à la complexation. En fait, nous avons pu observer, pour certains mélanges, un pic unique, ce qui confirme notre hypothèse. Elle rejoint les observations faites par ailleurs et, en particulier, par A. R. Cullingworth, A. Pidcock et J. D. Smith [5] qui ont montré que la complexation de la triméthylphosphine par le triéthylaluminium s'accompagnait d'un changement de signe de la constante J^2_{PCH}.

Compte tenu du fait que, dans la littérature, cette constante est positive dans la phosphine libre, nous admettrons qu'elle est négative dans les complexes. Par ailleurs, le palier observé dans son évolution nous permet d'atteindre la valeur qu'elle prend dans les complexes (*cf.* tableau).

L'existence d'un échange entre la forme libre et la forme complexée de la triméthylphosphine se trouve confirmée par les spectres en ^{31}P. On observe en effet pour ceux-ci, et quelles que soient les proportions respectives de base et d'acide de Lewis, un seul pic de résonance. La valeur du déplacement de ce pic en fonction de la composition du mélange obéit d'ailleurs à une loi tout à fait analogue à celle qui régit le déplacement δ (^1H).

En conclusion, nous retiendrons que l'étude des spectres de résonance de ^1H, que l'on envisage d'ailleurs les déplacements chimiques δ (^1H) ou les constantes de couplage J^2_{PCH}, aussi bien que l'étude des spectres de résonance de ^{31}P, établissent sans ambiguïté la présence d'un échange chimique intermoléculaire intéressant l'entité $P(CH_3)_3$ prise dans son ensemble. Si nous retenons les valeurs des constantes de formation déduites des spectres de ^1H, qui d'ailleurs sont les plus convenables pour une étude quantitative, il apparaît qu'elles sont comparables à celles que nous avions déjà obtenues en considérant la complexation, par exemple, avec les amines : la constante de formation K du complexe augmente avec le nombre d'atomes de chlore liés au gallium, c'est-à-dire avec l'électronégativité de cet atome. On doit également noter la similitude d'évolution existant entre ces constantes K et le déplacement δ ($PC\underline{\underline{H}}_3$). Une remarque analogue peut être faite à propos de l'évolution en grandeur et en signe de la constante de couplage J^2_{PCH} dans les différents complexes.

Partie expérimentale. — Seul le trichlorure de gallium est un produit commercial de grande pureté. Les autres produits ont été préparés, distillés et leur pureté vérifiée à l'aide des constantes physiques que nous avions

auparavant déterminées avec le plus grand soin [(6), (7). Rappelons les schémas de synthèse que nous avions retenus :

— pour les trialcoylgallium :

$$3\,R_2Hg + 2\,Ga \rightarrow 2\,R_3Ga + 3\,Hg$$

en tube de Carius scellé sous vide ;

— pour les chlorodialcoylgallium :

$$2\,R_3Ga + GaCl_3 \rightarrow 3\,ClR_2\,Ga\,;$$

— pour les dichloroalcoylgallium :

$$R_4Si + GaCl_3 \rightarrow Cl_2RGa + ClR_3Si.$$

La triméthylphosphine a été redistillée chaque fois avant emploi sous atmosphère d'argon.

Les spectres de résonance du noyau ^{1}H ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe R 12 « Perkin-Elmer » opérant à 60 MHz. Le solvant utilisé étant le chlorure de méthylène, nous l'avons choisi comme étalon interne. Tous les tubes ont été scellés sous atmosphère d'argon. Les spectres de résonance du noyau ^{31}P ont été réalisés à l'aide d'un spectrographe R 10 « Perkin-Elmer » opérant à 24,29 MHz, P_4O_6 étant employé comme étalon externe.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) R. Haran, J. P. Laurent et F. Gallais, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 593.
(2) R. Haran et J. P. Laurent, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1991.
(3) R. Haran, Résultats non publiés.
(4) G. Mavel, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 37.
(5) A. R. Cullingworth, A. Pidcock et J. D. Smith, *Chemical Communications*, 1966, p. 89.
(6) R. Haran et J. P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3454.
(7) R. Haran, C. Jouany et J. P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 457.

U. E. R. Chimie inorganique de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire associé au C. N. R. S. nº 160,
38, *rue des* 36-*Ponts*,
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'iodo-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Christian Courseille**, **Serge Geoffre** et **Max Schvoerer**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse radiocristallographique des quinones halogénées est fort avancée. Entreprise depuis quelques années pour étudier les relations pouvant exister entre leur structure et leur activité pharmacodynamique, elle a également permis l'étude systématique d'un type original de liaison linéaire intermoléculaire : la liaison par transfert de charge oxygène-halogène ($\diagdown$O...X—).

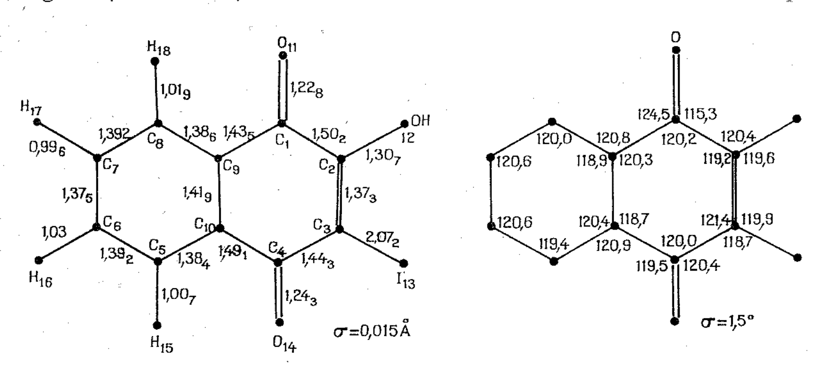


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques.

Au cours de cette étude, nous avons montré, d'une part, que la conformation moléculaire la plus apte à présenter ce mode de liaison était celle des naphtoquinones, et d'autre part, que l'existence de liaisons hydrogène fortes, par exemple pour des composés présentant des groupements —OH ou $-NH_2$ — contrariait l'établissement de la liaison O...X.

C'est à cette catégorie qu'appartient l'iodo-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4, dont nous présentons ici les caractéristiques structurales. Synthétisé par action de l'iode naissant sur l'hydroxy-2 naphtoquinone-1.4, ce composé a donné, par évaporation lente d'une solution saturée dans l'alcool éthylique, des monocristaux bruns, en forme d'aiguilles de section carrée.

Paramètres cristallins et détermination de la structure :

$a = 14{,}141 \pm 0{,}002$ Å,	$V = 938{,}5$ Å^3,
$b = 13{,}498 \pm 0{,}002$ Å,	Groupe spatial : $P\,2_1 2_1 2_1$,
$c = 4{,}917 \pm 0{,}002$ Å,	$Z = 4$,
	$T_f \simeq 170$°C (ATD).

L'intensité de 1170 réflexions a été mesurée sur diffractomètre Siemens (CuK_α) et la recherche de la structure fut conduite de façon classique :

— analyse de la fonction de Patterson (localisation de l'atome d'iode);

— sections de densité électronique avec attribution de la phase de l'iode aux facteurs de structure observés (localisation des autres atomes de la molécule).

TABLEAU

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique anisotrope

				10^{-4}					
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1)...........	0,3391	0,3832	0,6949	44	18	407	—16	46	0
C (2)...........	0,2939	0,3091	0,5076	34	16	370	— 6	17	10
C (3)...........	0,3228	0,2120	0,5169	38	11	358	— 8	36	6
C (4)...........	0,3990	0,1807	0,6921	46	24	413	24	91	24
C (5)...........	0,5152	0,2238	1,0575	40	47	489	28	24	11
C (6)...........	0,5448	0,2929	1,2342	30	90	607	208	52	—16
C (7)...........	0,5239	0,3893	1,2348	47	68	515	53	21	—45
C (8)...........	0,4538	0,4202	1,0553	45	39	456	18	17	—24
C (9)...........	0,4122	0,3528	0,8796	31	26	423	9	51	— 8
C (10)..........	0,4441	0,2531	0,8817	35	28	374	2	70	3
O (11)..........	0,3081	0,4679	0,6783	70	20	578	64	58	30
O (12)..........	0,2261	0,3398	0,3480	48	16	520	21	57	11
I (13)..........	0,2582	0,1077	0,2700	63	22	426	28	39	—14
O (14)..........	0,4284	0,0940	0,6841	81	34	636	33	21	78
H (15)..........	0,5390	0,1530	1,0590	–	–	–	–	–	–
H (16)..........	0,6060	0,2707	1,3700	–	–	–	–	–	–
H (17)..........	0,5505	0,4390	1,3640	–	–	–	–	–	–
H (18)..........	0,4316	0,4920	1,0530	–	–	–	–	–	–

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope obtenus correspondent à un facteur de reliabilité final $R = 0{,}048$ (tableau). Les distances interatomiques et les angles des liaisons sont décrits sur la figure 1.

CONFORMATION MOLÉCULAIRE ET STRUCTURE CRISTALLINE. — Nous retiendrons une nette perturbation, par rapport à la molécule de naphtoquinone-1.4, des liaisons du cycle quinonique, particulièrement l'allongement de la liaison C (2)=C (3) (1,37$_3$ Å), la dissymétrie des liaisons C (1)—C (2) (1,502 Å) et C (3)—C (4) (1,443 Å) d'une part, et celle des liaisons C (1)—C (9) (1,435 Å) et C (4)—C (10) (1,491 Å) d'autre part. On remarquera, en revanche, la régularité du cycle phényle.

L'arrangement moléculaire est caractérisé par l'empilement des molécules, en colonnes d'axes parallèles à la direction [001] qui est celle de la croissance principale du cristal. La distance entre plans moléculaires

est de 3 40 Å. Peu inclinées sur l'axe, les molécules se recouvrent donc de façon importante, établissant entre elles un système de liaisons π. Les piles sont associées deux par deux par un réseau de liaisons fortes O—H...O (2,76 Å entre atomes d'oxygène), qui se distribuent autour des axes hélicoïdaux pour constituer un vecteur PBC de direction [001].

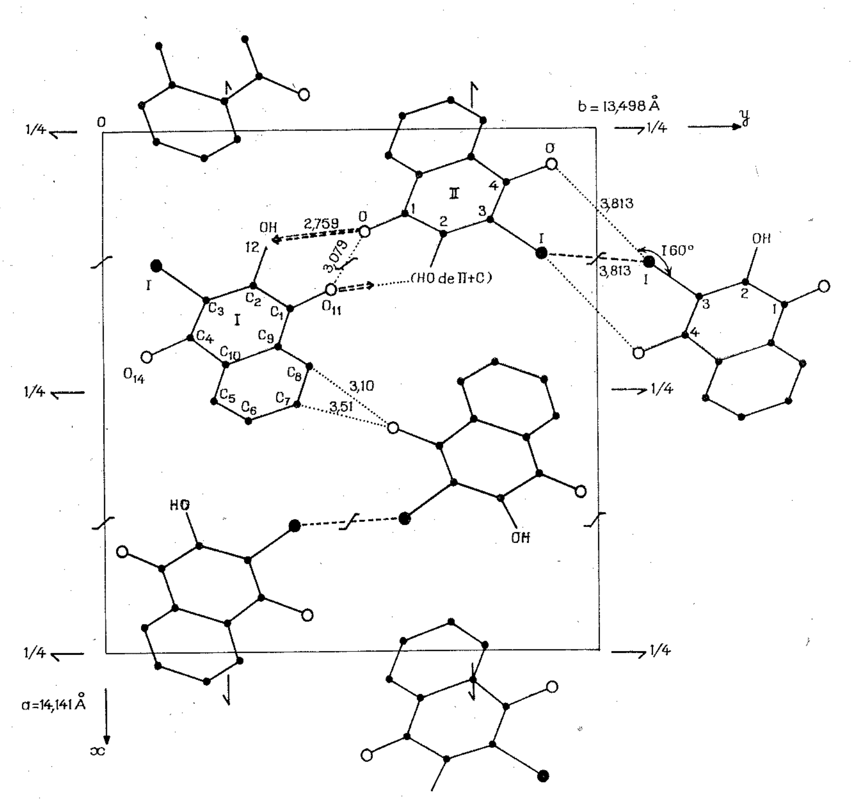


Fig. 2. — Organisation des enchaînement moléculaires de l'iodo-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4.

Il faut ajouter qu'il existe des interactions marquées de type iode-iode caractérisées par une distance de 3,81 Å, distance courte, comparée à la somme des rayons de Van der Waals, 4,32 Å.

L'organisation cristalline ne présente pas de liaisons évidentes iode-oxygène, ce qui la différencie totalement de la plupart des autres organisations naphtoquinoniques. On met toutefois en évidence une géométrie proche de celle qui caractérise les liaisons O...X. En effet, l'angle $\widehat{\text{C—I...O}}$ mesure bien 160°, mais la distance O...I (3,81 Å) est très

supérieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes (2,56 Å).

Il n'est donc pas permis d'assimiler ce « contact » à une liaison dirigée forte. Ce résultat confirme certaines observations antérieures, selon lesquelles la liaison hydrogène s'établit préférentiellement à la liaison oxygène...halogène.

(*) Séance du 8 novembre 1971.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination de la condensation de quelques polyanions molybdiques et tungstiques par mesures de sédimentation.* Note (*) de MM. **Bernard Viossat**, **Claude Volfovsky** et Mme **Michelle Cadiot**, présentée par M. Gaston Charlot

Grâce à l'ultracentrifugation utilisée selon les méthodes d'Archibald et de vitesse de sédimentation, l'hexacondensation du molybdotartrate, la structure 5/2 du molybdosélénite et la tétracondensation du tungsto-6-sélénite et de l'acide correspondant ont pu être établies.

L'ultracentrifugation [1] constitue une méthode d'évaluation des masses molaires M d'espèces condensées telles que certains iso et hétéropolyanions. Deux types d'expériences sont alors possibles : vitesse de sédimentation, utilisée en rotation rapide pour des masses de l'ordre de 5 000, par exemple; méthode d'Archibald [2] valable soit pour des masses plus faibles ($\sim$ 2 000), soit pour celles indiquées ci-dessus mais soumises alors à une vitesse inférieure.

Nous avons appliqué ces techniques aux molybdotartrate, molybdo-5 sélénite-2, et tungsto-6-sélénite de sodium ainsi qu'à l'acide correspondant à ce dernier, afin d'en déterminer la condensation.

Le mode opératoire consiste à suivre, en fonction du temps, le déplacement des molécules d'une solution soumise à une rotation. Dans la méthode d'Archibald, un gradient de concentration s'établit progressivement au ménisque, tandis qu'en vitesse de sédimentation, on observe un véritable détachement du pic représentant le maximum de ce gradient.

L'amplitude de ces deux phénomènes est directement reliée à M : dans le premier cas, par la relation de Svedberg, ainsi schématisée :

$$A\left(\frac{dC}{dr}\right)_m = BC_0 M - D(\Delta C_m),$$

où A, B et D sont des constantes relatives à l'appareil ou au produit utilisé, $(dC/dr)_m$ représente le gradient de concentration au ménisque, C_0 la concentration initiale, ΔC_m la différence entre C_0 et C_m (concentration au ménisque au temps t), enfin M la masse cherchée. L'ordonnée à l'origine de la droite $(dC/dr)_m = f(\Delta C_m)$ conduit à M.

Dans le second cas, M est relié au coefficient de sédimentation s d'après :

$$M = A' s^{\frac{3}{2}} \qquad (A' = \text{Cte}).$$

Or s est fonction à la fois du déplacement r du pic et de sa vitesse dr/dt, ce qui donne, après intégration :

$$\log r = B' st + \text{Cte} \qquad (B' = \text{Cte},\ t = \text{temps})$$

Le calcul de M revient alors à mesurer r en fonction de t.

MOLYBDOTARTRATE DE SODIUM. — Une étude potentiométrique antérieure [3] avait montré la formation, par acidification d'un mélange molybdate et tartrate, d'un corps vraisemblablement hexacondensé d'après

$$6\,MoO_4^{=} + 6\,T^{=} + 12\,H^{+} \rightleftharpoons [MoO_3\,T]_6^{12-} + 6\,H_2O.$$

Le système optique de l'ultracentrifugeuse fournit, dans la méthode d'Archibald, des clichés (*fig.* 1) sur lesquels sont mesurés y_m (déviation verticale au ménisque) et A_m (aire de la surface définie par la courbe de gradient) exprimés en gradient d'indice dn/dr. Pour obtenir dC/dr, une

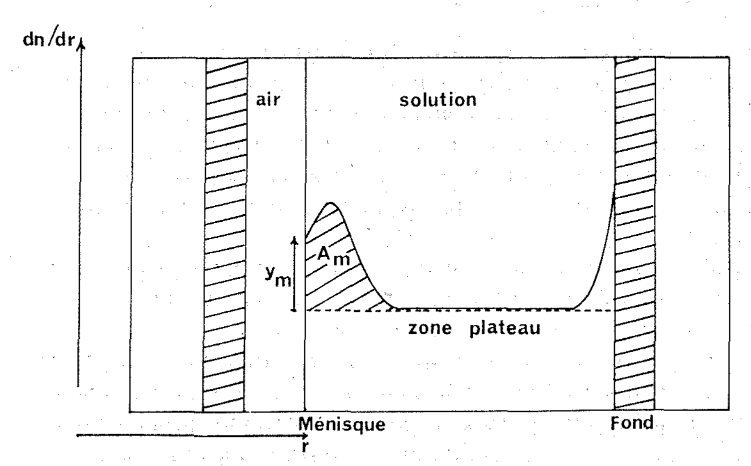


Fig. 1

détermination annexe de dn/dC (gradient d'indice en fonction non de la distance mais de la concentration) est nécessaire.

Voici les conditions expérimentales utilisées : $C_0 = 13{,}52.10^{-3}$ g/ml, concentration calculée à partir de la masse du motif monomère $(MoO_3T)^{=}$, 2 Na^{+} égale à 338; ν (vitesse de rotation) = 52 000 tr/mn.

y_m et A_m étant respectivement proportionnels, par l'intermédiaire de dn/dC à $(dC/dr)_m$ et ΔC_m, on trace la droite correspondante dont l'ordonnée à l'origine donne pour M une valeur égale à 2 020, soit sensiblement 6×338. Cela confirme ainsi l'hexacondensation du molybdotartrate.

MOLYBDO-5-SÉLÉNITE-2 DE SODIUM. — L'acidification vers pH 4 d'un mélange $MoO_4^{=}$ et $HSeO_3^{-}$ conduit, d'après une étude potentiométrique [4], à un hétéropolyanion selon la réaction

$$5\,MoO_4^{=} + 2\,HSeO_3^{-} + 8\,H^{+} \rightarrow [(MoO_3)_5\,(SeO_3)_2]^{4-} + 5\,H_2O.$$

Ce composé a été étudié par ultracentrifugation selon la méthode d'Archibald dans les conditions suivantes :

$$C_0 = 2{,}13.10^{-2}\text{ g/ml}, \qquad \nu = 64\,000\text{ tr/mn}.$$

La droite $(dC/dr)_m = f(\Delta C_m)$ admet une ordonnée à l'origine telle que M soit égal à 1 050. Or le sel tétrasodique de l'anion écrit ci-dessus a pour masse 1 066 : ce dernier est donc bien du type 5/2.

TUNGSTO-6-SÉLÉNITE DE SODIUM ([5]). — Obtenu à partir d'un mélange $6\,WO_4^= + SeO_3^=$ en tampon formiate laissé au repos 24 h, il doit, d'après les résultats analytiques, correspondre à

$$6\,WO_4^= + SeO_3^= + 11\,H^+ + 3\,Na^+ \rightleftharpoons [(HW_6O_{21})(HSeO_3)\,H_3]\,Na_3 + aq.$$

dont la masse serait égale à 1 700, compte tenu de l'hydratation.

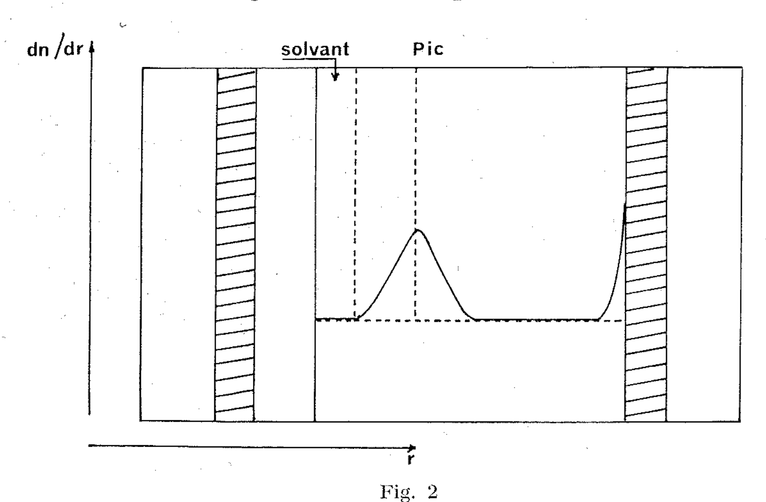


Fig. 2

Redissous dans LiCl 0,2 M à raison de $12,75.10^{-3}$ g/ml, il est d'abord centrifugé à 32 000 tr/mn.

Les clichés, du type de la figure 1, fournissent pour M une valeur de 7 000, ce qui traduit une tétracondensation de la molécule. Un autre échantillon soumis à une rotation de 64 000 tr/mn, donne des clichés (*fig.* 2) avec déplacement du pic du gradient de concentration; cette expérience relève donc de la méthode de vitesse de sédimentation. Des différentes distances *r* mesurées avec un microscope, on déduit le coefficient *s* égal ici à $5,85.10^{-13}$ s, ce qui correspond pour M à 6 450, soit à nouveau $\sim 1\,700 \times 4$. Le tungsto-6-sélénite de sodium doit donc s'écrire globalement :

$$Se_4W_{24}O_{96}H_{20}Na_{12}.$$

ACIDE TUNGSTO-6-SÉLÉNIEUX. — Préparé par acidification poussée du sel de sodium, il précipite vers HCl 10 N en un composé jaune, où les 3 Na^+ ont été remplacés par 3 H^+; la masse du monomère est égale à 1 575. Redissous en LiCl acidifié, il est successivement étudié par les deux techniques d'ultracentrifugation.

Méthode d'Archibald :

$$C_0 = 15{,}6.10^{-3} \text{ g/ml}; \quad \nu = 36\,000 \text{ tr/mn}; \quad M_{\text{trouvé}} = 6\,230.$$

Vitesse de sédimentation :

$$C_0 = 25{,}2.10^{-3} \text{ g/ml}; \quad \nu = 64\,000 \text{ tr/mn}; \quad s = 6{,}02.10^{-13} \text{ s}; \quad M_{\text{trouvé}} = 6\,200.$$

Ainsi se trouve également confirmée la tétracondensation de l'acide.

En conclusion, l'ultracentrifugation, grâce à ses différentes techniques, permet d'étudier un domaine de masses molaires assez étendu, particulièrement intéressant car il correspond à des composés intermédiaires entre les corps simples et les polymères.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) H. G. Elias, *Méthodes de l'ultracentrifugation analytique*, Beckman, Inter ed.
(2) W. J. Archibald. *J. Phys. Colloïd Chem.*, 51, 1947, p. 1204.
(3) M. Cadiot et B. Viossat, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 727.
(4) P. Souchay, M. Cadiot et C. Volfovsky, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 826.
(5) C. Volfovsky, Résultats non publiés.

Laboratoire de Chimie IV,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris* 5e.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution structurale sous haute pression des hexafluorures* Li_2MF_6. Note (*) de MM. **Gérard Demazeau, Francis Ménil, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Le comportement sous haute pression des hexafluorures Li_2GeF_6, Li_2TiF_6, Li_2SnF_6, Li_2ZrF_6 est étudié. Les transformations structurales : type

Li_2GeF_6 β → trirutile → type Li_2ZrF_6

sont observées. Une variété haute pression de Li_2ZrF_6 est mise en évidence.

Au cours des dernières années nous avons étudié de nombreux hexafluorures de formule Li_2MF_6 (1). Trois types structuraux apparaissent :

I : Li_2GeF_6 β; II : trirutile; III : Li_2ZrF_6.

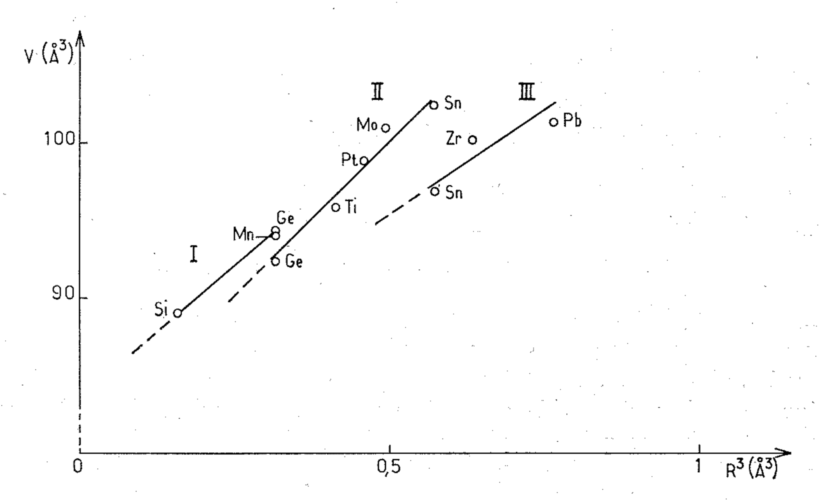
Dans les trois cas les atomes de fluor forment un empilement quasi hexagonal compact dans lequel la moitié des lacunes octaédriques sont occupées. Nous avons montré que le type structural adopté pouvait être prévu, connaissant la taille de l'ion le plus chargé, qui a d'autant plus tendance à s'isoler qu'il est plus gros. Si on adopte la classification des rayons ioniques de Shannon et Prewitt calculés pour un rayon du fluor égal à 1,19 Å (2), les limites pour une préparation sous pression de 1 bar sont les suivantes :

Structure	Rayon du cation le plus chargé (Å)
Li_2GeF_6 β	$r < 0,68$
Trirutile	$0,68 < r < 0,83$
Li_2ZrF_6	$0,83 < r$

Cette règle résulte de l'augmentation des forces de répulsion électrostatique due à l'accroissement du rayon ionique. Cette augmentation n'est pas compensée par un éloignement des ions les plus chargés, mais par un réarrangement des cations : les octaèdres MF_6 partagent trois de leurs arêtes avec les octaèdres occupés voisins dans la structure de type I, deux dans celle du type II tandis que dans celle de type III il n'y a plus d'arête commune.

Dans un mémoire précédent nous avons suggéré que l'augmentation de la pression devait jouer un rôle analogue à celui de l'accroissement de taille des ions M^{4+} (1). L'évolution du volume occupé par un motif Li_2MF_6 en fonction du cube du rayon ionique vient à l'appui de cette hypothèse. Le volume du motif a été calculé à partir des données cristallographiques

publiées par Cox pour Li_2SiF_6 (3), par Hoppe et coll. pour Li_2MnF_6 (11), Li_2PtF_6 (4), Li_2ZrF_6 (5) et Li_2PbF_6 (6), par Brunton pour Li_2MoF_6 (7) et par nous-mêmes pour Li_2GeF_6 (8) et Li_2TiF_6 (9). La figure montre que pour un ion donné le passage de I à II et de II à III correspond à une diminution relative du volume du motif Li_2MF_6, condition nécessaire pour que les transformations sous pression aient lieu dans le sens prévu.



Variation du volume du motif Li_2MF_6 en fonction du cube du rayon de l'ion M^{4+} (2).

Afin de vérifier l'hypothèse précédente nous avons étudié le comportement sous pression de Li_2GeF_6 β, Li_2TiF_6, Li_2SnF_6 β et Li_2ZrF_6. Le dispositif générateur de la pression était une enceinte annulaire de type « Belt ». La capsule d'or contenant les échantillons était placée à l'intérieur d'une cellule haute pression en pyrophyllite. Le chauffage était réalisé à l'aide d'un microfour alimenté en courant continu sous basse tension.

La transformation Li_2GeF_6 β (type I) $\rightarrow$ Li_2GeF_6 α (type II) est observée à 20°C sous une pression de 75 kb, mais elle n'est pas complète même après des traitements prolongés.

Le passage du type II au type III a été observé pour Li_2TiF_6 et Li_2SnF_6 β. La transformation Li_2SnF_6 β $\rightarrow$ Li_2SnF_6 α est totale au bout de 1 h à 20°C sous 75 kb. La forme haute pression de Li_2TiF_6 a pu être obtenue par chauffage de quelques minutes de la phase trirutile à 500°C sous 75 kb. Isotype de Li_2ZrF_6 elle possède une symétrie hexagonale ($a = 4,880 \pm 0,005$ Å ; $c = 4,550 \pm 0,005$ Å). Nous conviendrons d'appeler cette nouvelle variété allotropique α et la variété basse pression β par analogie avec Li_2SnF_6.

Nous avons recherché un quatrième type structural inconnu à pression ordinaire. Li_2ZrF_6 de basse pression, que nous appellerons β, se transforme à 700°C et 70 kb en une nouvelle variété α (tableau). Nous n'avons pu trouver de composés isotypes parmi les fluorures et les oxydes de formules homologues. Il est vraisemblable que le type IV correspond à un nouvel empilement des anions assurant une coordinence plus élevée du zirconium. En l'absence de monocristaux il nous est difficile de préciser ce point.

TABLEAU

Li_2ZrF_6 α

d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_0}$
5,25	90	2,048	5
4,48	100	2,030	10
3,554	20	2,007	15
3,445	30	1,927	10
2,969	35	1,796	10
2,854	25	1,750	10
2,626	10	1,724	5
2,540	15	1,701	15
2,394	5	1,585	5
2,236	5	1,533	10
2,138	10		

Dans la série étudiée, température et pression jouent des rôles opposés : une augmentation de pression entraîne la transformation β → α, une élévation de température la transformation inverse. Si on considère l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right) = \frac{\Delta H}{T \Delta V},$$

$\delta P/\delta T$ et ΔV étant négatifs lors de la transition β → α, on voit que la transformation induite par la pression correspond à un accroissement d'entropie.

Cette étude a permis de mettre en évidence une série de transformations cristallines provoquées par la pression. Pour les types I, II et III l'augmentation des forces de répulsion électrostatiques se manifeste non pas par un changement de coordinence des ions les plus chargés, mais par une nouvelle disposition de ces derniers au sein du même empilement anionique. Ils tendent à occuper des sites qui possèdent le moins possible d'arêtes communes avec les octaèdres occupés voisins. Cette observation est d'ailleurs en parfait accord avec la troisième règle de Pauling. On peut la rapprocher de l'évolution structurale en fonction de la pression suivie par les fluorures ABF_3 [10] :

$BaNiO_3$ hex. (2 L) → $BaRuO_3$ hex. (9 L) → $BaTiO_3$ hex. (6 L) → perovskite (3 L).

Les octaèdres (BF_6) qui, dans la structure initiale $BaNiO_3$ hex. (2 L), partagent deux de leurs faces avec les octaèdres voisins n'ont plus que des sommets communs dans la perovskite.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) J. Portier, F. Ménil et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3485.

(2) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.

(3) B. Cox, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3251.

(4) H. Henkel et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 359, 1968, p. 160.

(5) R. Hoppe et W. Dähne, *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 397.

(6) Ch. Hebecker et R. Hoppe, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 106.

(7) G. Brunton, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 555.

(8) J. Portier, F. Ménil et J. Grannec, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 327.

(9) J. Portier, A. Tressaud, F. Ménil, J. Claverie, R. de Pape et P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, 1, 1969, p. 100.

(10) J. M. Longo et J. A. Kafalas, *J. Sol. State Chem.*, 1, 1969, p. 103.

(11) R. Hoppe, W. Liebe et W. Dähne, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1961, p. 276.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des mono et dihydroxy-pyrido-*[2.3-*b*] *et* [3.4-*b*] *pyrazines et synthèse de la dioxo-*1.4 *tétrahydro-*1.2.3.4 *pyrido-*[2′.3′ : 5.6] *pyrazino-*[2.3-*d*] *pyridazine.* Note (*) de MM. **Daniel Boutte**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du diazométhane sur l'hydroxy-6 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine nous a permis d'établir, sans ambiguïté, la structure de sels d'ammonium obtenus par l'action des iodures d'alcoyle sur la pyrido-[2.3-*b*] pyrazine. Nous avons étudié l'action du diazométhane sur les dérivés dihydroxylés et monohydroxylés des pyrido-[2.3-*b*] et [3.4-*b*] pyrazines.

La préparation de l'acide pyrido-[2.3-*b*] pyrazine dicarboxylique-2.3 nous a conduits au dérivé dihydroxylé d'un nouvel hétérocycle, la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2′.3′ : 5.6] pyrazino-[2.3-*d*] pyridazine.

Nous avons récemment décrit ([6]), les produits résultant de l'action des iodures d'alcoyle sur les pyrido-[2.3-*b*] et [3.4-*b*] pyrazines ([1]). Afin de confirmer l'identification de ces produits nous avons réduit, par l'hydroborure de potassium, le dérivé iodométhylé **1** de la pyrido-[2.3-*b*] pyrazine. La dihydro-5.6 méthyl-5 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **2** obtenue est oxydée par l'air en oxo-6 méthyl-5 dihydro-5.6 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **3**. Par ailleurs, l'action du diazométhane en solution alcoolique sur l'oxo-6 dihydro-5.6 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **4** [([2]), ([6])] nous a permis de préparer le produit **3** sans ambiguïté.

1 —(KBH_4)→ **2** —(O_2)→ **3** ←(CH_2N_2)— **4**

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
1	212	35,2	2,93	15,35	35,2	3,5	15,9	80
2	–	65,3	6,10	28,6	64,4	5,4	28,2	60
3	119	59,4	4,35	26,1	58,7	4,3	26,6	80
4	230	57,10	3,4	28,5	56,7	3,5	27,7	–

Nous avons préparé les dihydroxy-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **5** ([3]) et dihydroxy-2.3 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **6** par condensation en solution alcoolique maintenue au reflux, de l'oxalate de diéthyle avec les diamino-2.3

et -3.4 pyridines. Nous avons constaté, au cours de la condensation de l'oxalate de diéthyle avec la diamino-2.3 pyridine et cela quelle que soit la quantité d'oxalate de diéthyle utilisée, la formation de 25 % du composé **5** et de 75 % d'éthoxy-2 oxalylamino-3 amino-2 pyridine **7**. Cet intermédiaire de réaction **7** se cyclise par sublimation sous 3 mm de mercure pour donner le dérivé dihydroxylé **5**. Nous n'avons pas isolé un intermédiaire analogue au cours de la condensation de l'oxalate de diéthyle avec la diamino-3.4 pyridine, mais nous avons obtenu la di-(éthoxy-2 oxalymino)-2.3 pyridine **8**.

5 **6**

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé (%) C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt %
5...........	>250	51,5	3,07	25,8	49,9	3,4	25,2	25
6...........	>250	51,5	3,07	25,8	50,3	3,7	26,1	90 à 60
7...........	–	51,7	5,27	20,1	50,8	5,0	19,4	75
8...........	–	50,5	4,86	13,6	50,1	4,6	13,2	10 à 40

L'action d'un mélange d'oxychlorure de phosphore et de pentachlorure de phosphore sur les composés **5** et **6** conduit aux formes dichlorées correspondantes : les dichloro-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine **9** ([3]) et dichloro-2.3 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **10**.

9 **10**

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé (%) C	H	N	Trouvé % C	H	N	Rdt %
9..............	144	42,2	1,51	–	42,5	1,50	–	30
10..............	127	42,2	1,51	21,5	41,9	1,47	21,2	30

Les dérivés dihydroxylés **5** et **6** constituent, à température ordinaire, un mélange de quatre formes tautomères. L'action du diazométhane en solution alcoolique sur les isomères **5** et **6** conduit, donc, en théorie, à un mélange de quatre produits. En fait, nous n'avons obtenu, en quantités appréciables, que la dioxo-2.3 diméthyl-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-

[2.3-*b*] pyrazine **11** et la dioxo-2.3 diméthyl-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **12**.

	Analyse					
	Calculé %			Trouvé %		
Produits	C	H	N	C	H	N
11..............	56,5	4,75	22,00	55,9	4,3	22,1
12..............	56,5	4,75	22,00	55,7	4,8	22,3

Nous avons préparé les dérivés monohydroxylés des pyrido-[2.3-*b*] et [3.4-*b*] pyrazines; l'acétal éthylique du glyoxalate d'éthyle se condense à l'ébullition de l'alcool éthylique avec la diamino-2.3 pyridine pour donner 70 % d'hydroxy-3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine (*a*) et 30 % d'hydroxy-2 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine (*b*) qui fondent à une température supérieure à 250°C.

Analyse : (*a*) calculé %, C 57,1; H 3,4; N 28,6; trouvé %, C 57, 2; H 3,8; N 28,8. (*b*) calculé %, C 57,1; H 3,4; N 28,6; trouvé %, C 57,3; H 3,6; N 29,0.

La même condensation avec la diamino-3.4 pyridine conduit à 85 % d'hydroxy-2 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine et 15 % d'hydroxy-3 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine ([4]). Comme ces dérivés monohydroxylés se présentent sous la forme d'un équilibre tautomère, nous les avons fait réagir avec le diazométhane qui cette fois, et contrairement à ce qui a été observé avec les dérivés dihydroxylés correspondants, agit d'une manière appréciable sur chacune des formes. L'hydroxy-2 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **13**, en solution dans le diméthylformamide, réagit à 25°C avec le diazométhane pour donner 25 % de méthoxy-2 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **14** et 75 % de méthyl-1 oxo-2 dihydro-1.2 pyrido-[3.4-*b*] pyrazine **15** ([5]).

OH $\xrightarrow{CH_2N_2}$ OCH₃ + CH₃ O

13 **14** **15**

	Analyse						
	Calculé %			Trouvé %			Rdt (%) (global 80 %)
Produits	C	H	N	C	H	N	
14..............	59,7	4,34	26,1	59,5	4,8	26,3	25
15..............	59,7	4,34	26,1	59,2	4,6	25,8	75

Nous avons, en outre, préparé l'acide pyrido-[2.3-*b*] pyrazine dicarboxylique-2.3 **16**. La condensation du sel de sodium de l'acide dihydroxytartique et de la diamino-2.3 pyridine nous permet d'isoler, après saturation par l'acide chlorhydrique gazeux du milieu réactionnel, le diacide **16**.

L'estérification par l'alcool éthylique du composé **16** conduit à la pyrido-[2.3-*b*] pyrazine dicarboxylate d'éthyle-2.3 **17**. Enfin, la condensation de l'hydrazine avec ce diester nous a permis de préparer la dioxo-1.4 tétrahydro 1.2.3.4 pyrido-[2'.3' : 5.6] pyrazino-[2.3-*d*] pyridazine **18**.

16 **17** **18**

Produits	Fusion (°C)	Analyse Calculé % C	H	N	Analyse Trouvé % C	H	N	Rdt (%)
16..........	Décarboxylation	49,3	2,28	19,15	48,9	2,5	20,0	60
17..........	–	56,7	4,73	15,3	56,2	4,3	15,9	80
18..........	250	50,2	2,32	32,6	50,9	3,2	31,5	80

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) KOENIGS, KINNE et WEISS, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 1172.
(2) A. ALBERT et F. REICH, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1370.
(3) K. WINTERFELD et M. WILDERSOHN, *Arch. Pharm.*, 303 (1), 1970, p. 44.
(4) A. ALBERT et G. B. BARLIN, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5156.
(5) J. W. CLARK-LEWIS et R. P. SINGH, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3162.
(6) D. BOUTTE, G. QUEGUINER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1529.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Institut National Supérieur de
Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan*,
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rôle de groupements cétaliques dans les cyclisations intramoléculaires conduisant à des dérivés hétérocycliques azotés et oxygénés à cinq chaînons.* Note (*) de M[lles] **Alice Gateau**, **Anne-Marie Sepulchre** et M. **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les dérivés tétrahydrofuraniques **9** et **12**, ayant leurs substituants du même côté du cycle, ont été préparés. Les différents facteurs qui conditionnent les cyclisations intramoléculaires conduisant aux dérivés **4**, **5**, **9** et **12** ont été étudiés et définis. Le rôle prépondérant du groupement cétalique dans ce type de réaction a été démontré.

Notre intérêt s'est porté, depuis quelques années, sur la synthèse de dérivés hétérocycliques mono et bicycliques contenant divers hétéroatomes. Les synthèses de ces dérivés ont été effectuées par des cyclisations intramoléculaires à partir d'hydrates de carbone ([1]).

Très récemment, a été réalisée la cyclisation des dérivés **1** et **2**, élaborés à partir de la *D*-ribono-1.4 lactone [([2]), ([3])]. Comme prévu cette cyclisation a lieu au cours de l'hydrogénation catalytique des azides et conduit aux dérivés pyrrolidiniques **4** et **5**. Ces derniers possèdent un squelette ressemblant à celui de l'antibiotique Anisomycine ([4]).

Il faut noter que dans les deux cas **4** et **5** tous les substituants sont du même côté du cycle. Or le dérivé **6**, avec une orientation des substituants semblable à celle de la pyrrolidine **4**, n'a jamais pu être obtenu par ce type de cyclisation. En effet lorsqu'on soumet le dithioacétal *D*-arabinose **3** à l'action d'un équivalent de chlorure de tosyle dans la pyridine à — 10°C, on isole exclusivement le monotosylate acyclique **7** (5). Ce fait peut être attribué aux interactions non liées des substituants *cis* dans l'état de transition et dans l'état final **6**.

R = THP

8 8' 9 R = THP

10 R = H

11 12 13

Dans le cas des pyrrolidines **4** et **5** le succès de la cyclisation intramoléculaire est sûrement dû à la nucléophilie supérieure de l'azote.

D'autre part nous avons constaté que les cyclisations de **1** → **4** et de **2** → **5** s'effectuent avec des rendements respectifs de 34 et 50 % [(2), (3)]. Cette différence de rendement peut être expliquée par la présence du cétal sur **2** qui confère à cette molécule une conformation favorable à la cyclisation.

Pour prouver l'influence de la présence du cétal dans ce type de cyclisation nous avons pensé que la débenzoylation du dérivé **8** devrait conduire par analogie avec les cyclisations donnant **4** et **5**, au dérivé tétrahydrofuranique **9** ayant également tous ses substituants du même côté du cycle. Ce dérivé **8** est un intermédiaire dans la synthèse de **5** (3).

En effet quand **8** a été traité par le méthanolate de sodium, **9** a été obtenu *via* l'état de transition **8'**, avec 40-50 % de rendement [F 20-22°, É$_{0,02}$ 90°,

$[\alpha]_D + 45°,5$ ($c = 0,97$; $CHCl_3$)]. L'échec de la cyclisation de **3** → **6** et le succès de celle de **8** → **9** sont attribuables à l'absence sur **3** et à la présence sur **8** d'un groupe cétalique.

L'hydrolyse sélective du groupement pyrannyle de **9** par l'acide acétique dans le méthanol aqueux a conduit au dérivé cristallin **10** [F 68-69°, $[\alpha]_D + 38°,6$ ($c = 0,88$; eau)] éniantiomère du produit décrit dans la littérature ([6]) [F 75-76°, $[\alpha]_D - 40°,5$ ($c = 5,4$; eau)].

En utilisant le même principe, le dérivé **12** a été synthétisé à partir du di-*O*-cyclohexylidène-1.2; 4.5 *D*-mannitol **11** ([7]), ce qui constitue une deuxième confirmation de l'importance de la présence d'un cétal dans ce type de cyclisation.

Lorsque nous avons traité **11** par 1,1 équiv. de chlorure de tosyle dans la pyridine à 0°C, la cyclisation a eu lieu; le dérivé **12** ayant tous ses substituants *cis* a été isolé avec 40 % de rendement [$É_{0,05}$ 140°, $[\alpha]_D - 40°,0$ ($c = 0,85$; $CHCl_3$)].

Les deux groupements cyclohexylidènes ont été hydrolysés dans le méthanol par une résine acide (« Amberlite I. R. 120 » H^+). Le dérivé **13** isolé [F 143-145°, $[\alpha]_D - 29°,4$ ($c = 0,95$; eau)] est identique à celui décrit dans la littérature [F 146-147°, $[\alpha]_D - 26°,2$ (eau)] ([7]).

La présence d'un cycle cétalique sur les composés **2**, **8** et **11** nous a permis d'effectuer les cyclisations conduisant aux dérivés **5**, **9**, et **12**. Ces derniers ont tous leurs substituants du même côté du cycle, alors que le dérivé **6** sans groupe cétalique n'a jamais pu être synthétisé par ce type de cyclisation intramoléculaire [([8]), ([9])].

(*) Séance du 22 novembre 1971.

([1]) J. Cleophax, *Thèse d'État*, Faculté des Sciences d'Orsay, 1971; J. Cleophax, J. Leboul, A. M. Sepulchre et S. D. Gero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4412.
([2]) A. M. Sepulchre, *Thèse de 3e cycle*, Faculté des Sciences d'Orsay, 1970. A. M. Sepulchre, A. Gateau, A. Gaudemer et S. D. Gero, *Chem. Comm.*, 1970, p. 759,
([3]) A. Gateau, A. M. Sepulchre, A. Gaudemer et S. D. Gero, *Carbohyd. Res.*, 15, 1970, p. 322-324.
([4]) A. P. Grollman, *J. Biol. Chem.*, 242, 1967, p. 3226.
([5]) H. Zinner, K. Wessely et H. Kristen, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1618.
([6]) M. Cifonelli, J. A. Cifonelli, R. Montgomery et F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 121.
([7]) R. D. Guthrie et J. Honeyman, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 853.
([8]) Les composés décrits dans cette Note ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.
([9]) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Ligue Nationale Française contre le Cancer.

Institut de Chimie,
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoylation des amino-4 diphényl-1.1 butèn-1 ones-3*. Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier, Marcel Miocque, Claude Combet-Farnoux** et **Jean-François Girardeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les auteurs étudient la réactivité des amino-4 diphényl-1.1 butèn-1 ones-3 vis-à-vis de l'alcoylation par des halogénures en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Cette réaction, qui affecte le CH_2 du groupement aminométhyle, semble se dérouler en deux temps : quaternisation suivie d'une transposition selon Stevens.

Les amino-4 diphényl-1.1 butèn-1 ones-3 (I *a*) présentent aux réactifs d'alcoylation deux types d'hydrogènes substituables : l'un de nature éthylénique, deux autres formant le $—CH_2$ voisin de la fonction amine.

TABLEAU

Composés (I *c*)

	—N<	R	Rdt %	Isolement
1.....	Morpholino	$—CH_2—C_6H_5$	69	Base, F 139°C
2.....	»	$—CH_2—CH{=}CH_2$	73	Chlorhydrate, F 180–182°C (déc.)
3.....	»	$—CH_2—C{\equiv}CH$	34	Chlorhydrate, F 171–174°C (déc.)
4.....	»	$—CH_2—CO_2C_2H_5$	72	Chlorhydrate, F 163°C (déc.)
5.....	Pipéridino	$—CH_2—C_6H_5$	71	Base, F 104,5°C
6.....	»	$—CH_2—CH{=}CH_2$	78	Chlorhydrate, F 188–191°C (déc.)
7.....	»	$—CH_2—CO_2C_2H_5$	64	Chlorhydrate, F 176–178°C (déc.)
8.....	Pyrrolidino	$—CH_2—C_6H_5$	61	Thiocyanate, F 208–209°C (déc.)
9.....	Diéthylamino	$—CH_2—C_6H_5$	58	Thiocyanate, F 158–160°C (déc.)

Une monoalcoylation pourrait, en principe, conduire à (I *b*) ou à (I *c*); en traitant les cétones (I *a*) par l'amidure de sodium, puis par des halogénures d'alcoyle, en quantités équimoléculaires et à la température d'ébullition du toluène, nous avons, dans chaque cas, isolé uniquement (sous forme de base, de chlorhydrate ou de thiocyanate) le produit (I *c*) avec les rendements indiqués dans le tableau.

(I) $(C_6H_5)_2C{=}CH—CO—CH_2—N<$ (*a*) $\xrightarrow[(2)\ XR]{(1)\ B^{\ominus}}$

→ $(C_6H_5)_2C{=}C(R)—CO—CH_2—N<$ (*b*)

→ $(C_6H_5)_2C{=}CH—CO—CH(R)—N<$ (*c*)

La structure (I *c*) a été établie grâce à l'analyse spectrographique. Par exemple, le spectre infrarouge de la cétone benzylée **1** ne présente pas de différence appréciable avec celui de la cétone de départ : on y retrouve la fréquence carbonyle conjugué vers 1680 cm^{-1} et un ensemble complexe vers 1600 cm^{-1} (bandes à 1590, 1600, 1610 cm^{-1}, avec épaulement à 1620 cm^{-1}) imputable au système diphényléthylène conjugué au carbonyle Ces renseignements sont en faveur de la conservation de la structure de départ mais n'indiquent pas le site de l'alcoylation.

Le spectre de RMN du même composé comprend les signaux des protons benzéniques, ceux du cycle morpholine, une image complexe correspondant à un méthylène et à un hydrogène tertiaire et un singulet à $6{,}55.10^{-6}$ caractéristique d'un proton oléfinique qui accrédite sans ambiguïté la formule (I *c*).

Ce résultat doit être examiné en fonction des antériorités concernant l'alcoylation des cétones éthyléniques [([1]) à ([8])] : lorsque l'alcoylation peut porter sur un hydrogène éthylénique en α ou sur un méthylène en α' d'un carbonyle, c'est presque toujours la fonction éthylénique qui subit la substitution; toutefois, les exemples cités sont ceux de cétones éthyléniques dans lesquelles la double liaison peut migrer. Dans le cas que nous étudions, le blocage de cette double liaison empêche la formation d'énolates et l'alcoylation des cétones. On s'explique donc facilement que la substitution porte sur le méthylène du groupement aminométhyle.

Si l'action des agents alcoylants sur les α-aminocétones métallées ne semble pas avoir été étudiée, les travaux de Stevens [([9]), ([10]), ([11])] repris par Kantor et Hauser ([12]) ont, en revanche, fait connaître les transpositions qui, en milieu basique fort, transforment les ammoniums quaternaires (II *a*) dérivés des α-aminocétones en aminocétones α-alcoylées (II *b*).

$$\text{(II)}\quad \underset{(a)}{R{-}CO{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{N}R'_3} \xrightarrow{B^{\ominus}} \underset{(b)}{R{-}CO{-}CH(R'){-}NR'_2}$$

Dans le cas de nos aminocétones éthyléniques, nous devons donc envisager deux voies possibles : alcoylation directe après métallation (voie III *a*), ou formation puis transposition d'un ammonium quaternaire (voie III *b*).

$$\text{(III)}\quad (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}N\langle \xrightarrow[(a)]{B^{\ominus}} (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CO{-}\overset{\ominus}{C}H{-}N\langle$$

$$\swarrow \text{XR } (b) \qquad\qquad \searrow \text{XR } (a)$$

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}\overset{R}{\underset{\oplus}{N}}\langle \xrightarrow[(b)]{B^{\ominus}} (C_6H_5)_2C{=}CH{-}CO{-}CH(R){-}N\langle$$

On vérifie effectivement que les ammoniums quaternaires dérivés des cétones (I *a*) sont convertis en cétones alcoylées (I *c*) par chauffage en milieu basique (amidure/toluène; éthylate/éthanol). De plus, en chauffant dans le toluène des quantités équimoléculaires d'une cétone (I *a*), d'amidure de sodium et de bromure de benzyle, on isole après 5 mn de réaction, 30 % d'ammonium quaternaire à côté de la cétone (I *a*) inchangée. La même réaction poursuivie 3 h donne naissance au dérivé (I *c*) sans qu'on puisse retrouver de quantité appréciable d'ammonium quaternaire.

En conclusion, les α-aminocétones éthyléniques étudiées subissent, sous l'action des agents alcoylants en milieu basique, une substitution au méthylène du groupe aminométhyle, dont on peut rendre compte par un mécanisme en deux temps (quaternisation suivie de transposition selon Stevens).

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) A. Haller, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 965.
(2) G. A. R. Kon, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1792 et 3101.
(3) R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2852.
(4) R. B. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1131.
(5) W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1317.
(6) J. M. Conia et A. Le Craz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1929 et 1934.
(7) J. M. Conia, *Record of Chemical Progress*, 24 (1), 1963, p. 43.
(8) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W. A. Benjamin, New York, Amsterdam, 1965, p. 190.
(9) T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon et M. Mac Nicoll, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 3193.
(10) T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2107.
(11) T. Thomson et T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 55 et 1932.
(12) S. W. Kantor et R. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4122.

Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques des Universités Paris V et Paris XI,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des dihydro-*6.7 *dioxépines-*1.3, *acétals énoliques cycliques.* Note (*) de M. **Vu Moc Thuy**, présentée par M. Henri Normant.

Les dihydro-4.7 dioxépines-1.3 sont facilement isomérisées en acétals énoliques cycliques correspondants par le *t*-butylate de potassium dans le *t*-BuOH. Dans les mêmes conditions, le *p*-méthoxyphényl-2 dihydro-4.7 dioxépine -1.3 ne conduit pas au produit attendu, mais au *p*-méthoxyphényl-2 formyl-3 tétrahydrofuranne. Cette réaction d'isomérisation s'avère être une méthode commode pour la préparation des dihydro-6.7 dioxépines-1.3.

Les dihydro-4.7 dioxépines-1.3 **1** sont des composés bien connus [(1) à (4)]. Par contre, la littérature décrit fort peu de dihydro-6.7 dioxépine-1.3 **2**. A notre connaissance, on y trouve mentionnée seulement la méthoxy-6 dihydro-6.7 dioxépine-1.3, obtenue par Brannock et coll. (1), en traitant par le méthylate de sodium, le dibromo-5.6 dioxépanne-1.3.

Dans le cadre d'une étude de l'action des organométalliques sur les acétals de structure énolique, nous nous sommes intéressés aux composés du type **2** que nous avons réussi à obtenir à partir des dihydro-4.7 dioxépine-1.3 **1**, par isomérisation au moyen d'agents basiques.

O R' O R → O R' O R

1 **2**

Les premiers exemples d'isomérisation d'éthers allyliques en éthers vinyliques ont été rapportés par R. Paul et coll. [(5), (6)]. Une étude approfondie de cette réaction par T. J. Prosser (7) a montré que, dans la plupart des cas, le terbutylate de potassium est la base de choix pour ce type d'isomérisation. Les dihydro dioxépines **1**, dans les conditions préconisées par Prosser (5 % de terbutylate de potassium, 150-175°C) restent inaltérées.

La conversion de **1** en éther d'énol **2** se fait bien en solution dans *t*-BuOH, avec une quantité de *t*-BuOK correspondant à un poids de potassium égal à 10 % de celui de **1**, à 120° pendant 2 h.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

La structure de ces composés a été déterminée, outre l'analyse pondérale, par leurs constantes spectrales. En infrarouge, on observe une bande double à 1650 cm^{-1}, caractéristique de la vibration de valence $\nu_{C=C}$, en α de l'oxygène (cette bande se trouve aussi à 1650 cm^{-1} dans les alcoxy-2 dihydro-3.4 2 H-pyrannes, J. Gelas (8) note deux bandes à 1642 et 1684 cm^{-1} pour le méthyl-2 dioxène-1.3). En RMN, le proton éthylénique en α de l'oxygène, fortement déblindé, apparaît vers $6{,}3.10^{-6}$.

TABLEAU

Formule de l'acétal **1**	Dioxépine-1.3 obtenue **2** Rdt %	Constantes physiques É (°C/mm Hg)	n_D
R = Me, R' = H	30	76/$_{135}$	1,4431/$_{22}$
R = Et, R' = H	50	74,5/$_{71}$	1,4461/$_{21}$
R = iso-Pr, R' = H	53	77-78 /$_{51}$	1,4470/$_{21}$
R, R' = cyclohexyle (spiro)	75	76-76,5/$_{8}$	1,4848/$_{22}$
R = C_6H_5, R' = H	45	82-84 /$_{0,1}$	1,540 /$_{22}$

D'autre part, nous avons vérifié sur l'exemple **2**, R=Et, R'=H, que l'hydrogénation catalytique sur nickel de Raney conduit bien au dioxépanne correspondant **3**.

H_2/Ni

2 **3**

Il faut noter que la *p*-méthoxyphényl-2 dihydro-4.7 dioxépine-1.3 **4** ne conduit pas au produit attendu **5** mais au *p*-méthoxyphényl-2 formyl-3 tétrahydrofuranne **6** résultant d'une régression de cycle. La formation de ce composé peut être expliquée de la manière suivante : l'isomérisation de **4** conduit normalement à la dioxépine **5**; celle-ci, en raison de l'effet donneur du groupe —OMe est en équilibre avec l'ion bipolaire **7** qui se stabilise ensuite par cyclisation intramoléculaire en formyl-3 tétrahydrofuranne **6**.

t.BuOK

4 **5** **6** **7**

L'isomérisation par le terbutylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique des dihydro-4.7 dioxépines-1.3 s'avère ainsi être une méthode commode pour accéder aux dihydro-6.7 dioxépines-1.3. Cette étude confirme

d'autre part la conclusion de Prosser, à savoir que l'isomérisation est surtout fonction de la concentration en catalyseur.

La chimie des dihydro-6.7 dioxépines-1.3 (action des organométalliques et des carbènes) est actuellement à l'étude. D'ores et déjà, on peut signaler que l'action des organomagnésiens sur ces composés permet la synthèse commode de tétrahydrofuryl-3 carbinols diastéréoisomères.

(*) Séance du 15 novembre 1971.

(1) K. C. Brannock et G. R. Lappin, *J. Org. Chem.*, 1956, p. 1366.
(2) D. B. Pattison, *J. Org. Chem.*, 1957, p. 662.
(3) C. S. Rondestvedt, *J. Org. Chem.*, 1961, p. 2247.
(4) F. Mutterer, J. M. Morgen, J. M. Biedermann, J. P. Fleury et F. Weiss, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4478.
(5) R. Paul, G. Roy, M. Fluchaire et G. Collardeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 121.
(6) R. Paul, M. Fluchaire et G. Collardeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 668.
(7) T. J. Prosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, p. 1701.
(8) J. Gelas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4046.

Laboratoire de Chimie XIV,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du marquage quadrupolaire en résonance magnétique nucléaire de ^{19}F. Influence du solvant sur les mouvements inter et intra-moléculaires dans des solutions de fluorures de benzyle.* Note (*) de MM. **Claude Beguin** et **Roger Dupeyre**, présentée par M. Henri Normant.

Nous mesurons, par déformation en fonction de la température des signaux de RMN du fluor couplé à un deutérium du *p*-chlorofluorure de benzyle α-*d*-1, la vitesse de réorientation moléculaire de ce substrat en solution. Les paramètres d'activation de cette vitesse sont commentés selon la nature du solvant.

La relaxation d'un noyau quadrupolaire tel que le deutérium (spin 1) est essentiellement déterminée par le mécanisme quadrupolaire qui dépend, en dernière analyse, de mouvements de rotation à l'échelon moléculaire. La formule reliant ces deux phénomènes, caractérisés, d'une part par T_q, le temps de relaxation quadrupolaire, d'autre part τ_c, le temps de corrélation des mouvements moléculaires induisant la relaxation est [1] :

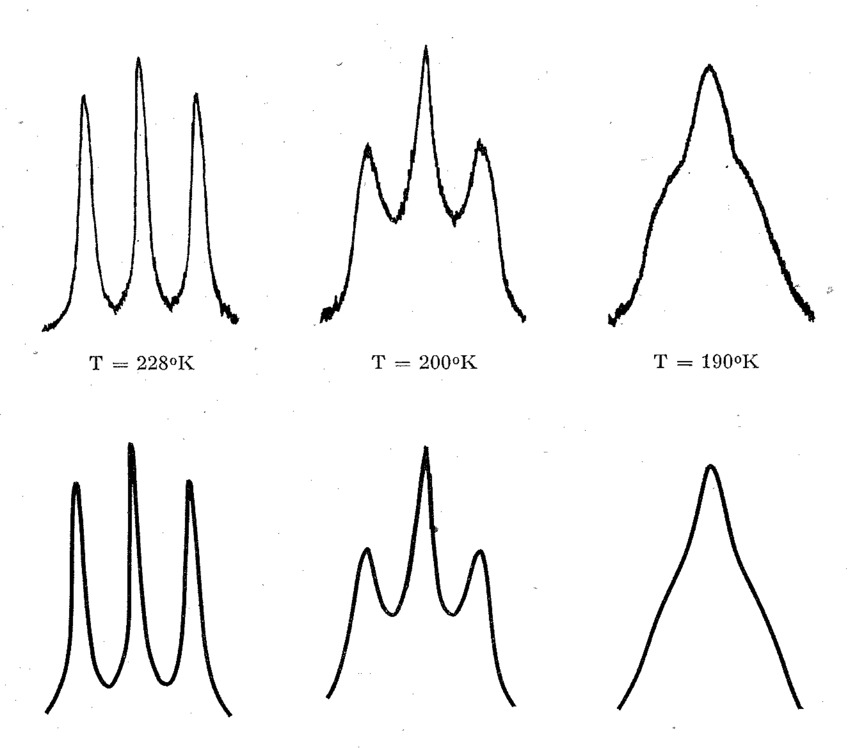
$$T_q^{-1} = \frac{3}{8} \cdot \chi^2 \tau_c,$$

où χ est la constante de couplage quadrupolaire exprimée en hertz.

Pople [2] a montré que T_q pouvait être mesuré en examinant les formes de raies des signaux d'un noyau de spin 1/2 (ici ^{19}F) couplé au noyau quadrupolaire. Quand T_q varie, la forme des signaux varie. Ainsi quand la température augmente, T_q augmente, les signaux passent d'un singulet à un triplet. Cette variation peut être caractérisée par un paramètre η mesuré par comparaison courbe théorique - courbe expérimentale. η permet d'atteindre T_q par la formule $\eta = 10\,\pi\, T_q\, J_{DF}$. La constante de couplage J_{DF} pouvant être assez grande, on peut montrer qu'une variation importante de η peut être atteinte pour un intervalle pas trop grand de température, à basse température. On peut tenir compte de la largeur naturelle des signaux du noyau de spin 1/2 [3] par l'introduction d'un autre paramètre $\gamma = 2\,\pi\, T_2\, J_{DF}$ (où T_2 est le temps de relaxation transversal du fluor) et aussi d'autres phénomènes compliquant l'analyse par le seul paramètre η [4].

Nous décrivons des spectres de RMN du ^{19}F d'un soluté tel que le *p*-chlorofluorure de benzyle α-*d*-1 (*p*-ClC_6H_4CHDF) (**1**) où $J_{DF} = 7{,}32$ Hz et $\chi = 170$ kHz [[5], [6]] dans des solvants à pouvoir donneur de liaison hydrogène variable. Le paramètre η a pu être obtenu par comparaison, par la méthode des moindres carrés sur ordinateur, des courbes théoriques et expérimentales (*fig.*). Dans le cas où des structures fines (dues à de

petits couplages à longue distance) apparaissent à haute température, l'intervention du paramètre γ peut être insuffisante et l'on considère que le signal à structure fine est l'addition de plusieurs signaux simples.



Formes expérimentales et théoriques des signaux de ^{19}F de *p*-ClC_6H_4CHDF en solution en fonction de la température.

Dans le tableau I sont consignés les résultats relatifs au substrat (**1**) en solution 1 M dans le 2-nitropropane contenant 1 M de phénol de — 90 à — 20°C. Une importante variation de τ_c (de 5 à 0,07 ns) est observée.

Lorsque l'on fait varier le pouvoir donneur de liaison hydrogène du solvant (par addition d'un accepteur comme l'héxaméthylphosphorotriamide (HMPT) ou de donneur comme le phénol en concentration variable,) τ_c varie nettement, mais la variation de τ_c en fonction du solvant n'est pas de même sens à toutes les températures, ce qui exige une discussion sur les paramètres d'activation du phénomène. Le tableau II donne les valeurs de $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ pour les solvants de pouvoir donneur de liaison hydrogène croissant : (*a*) 2-nitropropane (S) + 1 M, HMPT; (*b*) S seul; (*c*) S + 1 M, C_6H_5OH; (*d*) S + 3 M, C_6H_5OH, (compte tenu de l'influence

de la valeur exacte de χ sur la valeur de $\Delta S^{\neq}$), nous discuterons sur les valeurs de $\Delta (\Delta S^{\neq})$, variation de l'entropie d'activation par rapport au milieu (*a*).

TABLEAU I

Temps de relaxation quadrupolaire du deutérium et temps de corrélation du mouvement moléculaire observé sur le p-ClC_6H_4CHDF *en solution dans le solvant* (*c*) (*2-nitropropane* + 1 M phénol).

T (°C)...	—22,7	—37,5	—56,1	—67,8	—73,5	—77,5	—85,9
T_q (ms)...	1740	652	145	72,0	40,0	29,5	14,0
τ_c (ns)...	0,053	0,142	0,637	1,28	2,31	3,13	6,57

TABLEAU II

Paramètre d'activation du mouvement observé en fonction du solvant [*r*, coefficient de corrélation du diagramme $\log (T_q/T) = f(1/T)$].

Solvant	ΔH* (kcal/mole)	ΔS* (u. e.)	Δ (ΔS*) (u. e.)	Erreur sur ΔH*	Erreur sur ΔS*	*r*
a.......	4,2	4,0	0	0,5	2,5	0,984
b.......	5,2	9,9	5,5	0,2	0,9	0,998
c.......	6,5	15,8	11,8	0,15	0,6	0,998
d.......	7,0	16,5	12,5	0,5	2,8	0,985

Les valeurs de l'enthalpie d'activation correspondant à la vitesse de réorientation moléculaire sont assez fortes par rapport à ce qui est observé pour des composés voisins en liquide pur ([7]) ou en solution dans le chloroforme ([5]). Un important effet en fonction de la composition du solvant est observé (variation de 4 à 7 kcal/mole). Cette augmentation avec le pouvoir donneur de liaison hydrogène du solvant peut se mettre en parallèle avec la solvatation par liaison hydrogène au niveau du fluor (accepteur) d'autant plus importante que le solvant est plus donneur. L'existence de telles liaisons hydrogènes a déjà été observée par d'autres méthodes [([8]), ([9])]. Les données sont insuffisantes pour savoir s'il s'agit d'un ralentissement du mouvement de réorientation global de la molécule du fluorure organique ou d'un ralentissement de la rotation au niveau de la liaison aromatique - carbone benzylique ou du couplage de ces deux mouvements.

$\Delta (\Delta S^{\neq})$ augmente nettement quand le pouvoir donneur de liaison hydrogène du solvant augmente. On peut imaginer qu'une certaine désolvatation, accompagnée donc d'une augmentation d'entropie, intervient lors du passage par l'état de transition de la réorientation moléculaire, ce phénomène étant d'autant plus important que la solvatation de l'état initial est plus importante. Si cette désolvatation peut être considérée comme

liée à une gène stérique entre le groupe CHDF solvaté et les protons en ortho du cycle, ceci tiendrait à suggèrer que le mouvement observé peut être décrit avec une contribution non négligeable du mouvement de rotation autour de la liaison carbone aromatique - carbone benzylique.

Une assez forte entropie d'activation est observée aussi dans des mouvements intramoléculaires, où interviennent à la fois solvatation et gène stérique lors du passage par l'état de transition, tels que l'inversion d'azote de la 1.2.6-*cis*-triméthylpipéridine [10].

Nous nous proposons d'étendre ces résultats préliminaires à une plus grande variété de systèmes (effet de structure du reste de la molécule lié au groupe CHDF, effet de solvant sur une gamme plus grande). Nous pensons obtenir ainsi de nouveaux renseignements sur la solvatation des molécules en solution et étudier d'autres types d'interaction intermoléculaire.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) A. Abragam, *Les principes du Magnétisme nucléaire*, P. U. F., 1961.
(2) J. A. Pople, *Molec. Phys.*, 1, 1958, p. 168.
(3) J. P. Kintzinger, J. M. Lehn et R. C. Williams, *Molec. Phys.*, 17, 1969, p. 135.
(4) D. W. Larsen, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 509.
(5) C. Brévard, J. P. Kintzinger et J. M. Lehn, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1193.
(6) M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 659.
(7) D. A. Pinnow, S. J. Candau et T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 347.
(8) D. A. K. Jones et J. G. Watkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2366.
(9) C. Beguin et J. J. Delpuech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 378.
(10) M. N. Deschamps, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1969, p. 66.

Laboratoire de Chimie organique,
Domaine Universitaire,
Cédex n° 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés β-fonctionnels des éléments de la colonne* IV *b. Esters éthyliques des acides triphényl-, silyl-, germyl- et stannyl-acétique.* Note (*) de MM. **Alain Jean** et **Minh Lequan**, présentée par M. Henri Normant.

Les esters $(C_6H_5)_3$ M—CH_2—$COOC_2H_5$ (M = C, Si, Ge, Sn) ont été préparés par action du réactif de Reformatsky sur les dérivés halogénés $(C_6H_5)_3$ MX. Les propriétés spectroscopiques (infrarouge, RMN) ne paraissent pas compatibles avec l'hypothèse d'une interaction intramoléculaire oxygène-hétéroatome.

Les esters du type $R_3MCH(R')COOR''$ ont été préparés par différentes méthodes [(1) à (12)], en particulier pour ceux du silicium, toutefois aucune de ces méthodes ne semble avoir été généralisée à l'ensemble des éléments de la colonne IV *b*.

Le réactif de Reformatsky a été utilisé avec des trialcylchlorosilanes dans l'éther (11), dans le benzène (4), dans la NMP et le HMPT (5).

Avec les dérivés halogénés du type $(C_6H_5)_3MX$, la réaction conduit aux esters attendus, Elle peut être effectuée, soit dans le méthylal (13), soit dans le tétrahydrofuranne pour les dérivés du carbone, germanium, étain.

L'utilisation de ces mêmes solvants, pour l'isologue silicié donne de mauvais résultats, néanmoins l'opération peut être conduite dans l'éther avec un rendement acceptable. La nature de l'halogène (X = Cl, Br, I) ne modifie pas sensiblement les rendements,

$$(C_6H_5)_3MX \xrightarrow{ZnBrCH_2COOC_2H_5} (C_6H_5)_3MCH_2COOC_2H_5.$$

Le bromacétate de menthyle ne réagit pas dans les mêmes conditions.

Préparation de $(C_6H_5)_3$ M—CH_2—COOEt

M	Solvant	Temps de réaction	Rdt (%)	F (°C)
C	Méthylal	30 mn	67	80
Si	Éther	90 mn	45	71
Ge	Méthylal	3 h	83	65
Sn	»	3 h	65	63

L'étude infrarouge de ces composés infirme, pour ces esters, l'hypothèse d'une interaction intramoléculaire entre le carbonyle situé en β et l'hétéroatome.

Ce problème a déjà été l'objet de controverse.

Des interactions $d_\pi - p_\pi$ entre groupement carbonyle et hétéroatome ont été mentionnées par Musker dans le cas de β-silylcétones [(14), (15)] à l'encontre des conclusions de Brook (17). Ces effets ont été ultérieurement

	δM—CH_2COOEt (*)	$\nu_{C=O}$ CCl_4	$\nu_{C=O}$ DMSO	$\Delta\nu$
C....................	3,62	1741	1732	9
Si....................	2,62	1722	1712	10
Ge....................	2,61	1720	1710	10
Sn....................	2,45	1711	1702	9

(*) Singulet, spectre RMN enregistrés en solution 0,2 molaire dans CCl_4 sur appareil « Varian A 60 ». Déplacement chimique en parties par million (référence interne TMS); infrarouge : les mesures ont été effectuées sur un appareil « Perkin-Elmer modèle 21 ». Pour la position des bandes C=O, les spectres ont été enregistrés sur des spectres de référence de vapeur d'eau atmosphérique (précision $\pm$ 1 cm^{-1}).

contestés par G. J. D. Peddle [16] qui ne les admet que dans le cas de la 2-(triphényl-silyl)-cyclohexanone où il note un dédoublement de la bande $\nu_{C=O}$ ($\Delta\nu = 10$ cm^{-1}).

L'étude des spectres infrarouges ou RMN des esters (I) ne permet pas de conclure à l'existence de ce type d'interaction pour ces composés.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, la bande $\nu_{C=O}$ des esters $(C_6H_5)_3M-CH_2-COOEt$ ne subit pas de dédoublement par variation de température (de — 10 à + 50°C) quand M = Si, Ge ou Sn et la structure de cette bande d'absorption est tout à fait analogue à celle de leur isologue carboné. Les abaissements de la fréquence $\nu_{C=O}$ observés dans CCl_4 en passant de M = C à M = Si, Ge, Sn peuvent être attribués principalement aux effets inducteurs des hétéroéléments [[16], [18]].

L'effet de solvant induit (DMSO) sur la vibration $\nu_{C=O}$ a été également examiné. En effet, R. Corriu a montré récemment [19] que le DMSO s'associait à l'atome de silicium d'α-silylcétones, cette association modifiant notablement les propriétés physicochimiques de ces dérivés. Si une interaction du type $d_\pi - p_\pi$ se développait au sein de ces esters, la coordination du DMSO au niveau des hétéroéléments perturberait notablement cette interaction et l'abaissement de fréquence $\nu_{C=O}$ devrait être inférieur dans les cas où M = Si, Ge ou Sn au cas où M = C, ce qui est en désaccord avec les mesures effectuées. Ces résultats ne sont pas sans rappeler les travaux de H. C. Clark et R. C. Poller [20] sur les dérivés allyliques de l'étain.

D'autre part, une étude de la basicité relative de ces différents esters (basicité par rapport au méthanol) permet le classement : Sn > Ge > Si > C, classement qui devrait être inversé si une interaction $d_\pi - p_\pi$ se développait entre le carbonyle et les hétéroéléments.

Effet de l'association des esters $(C_6H_5)_3$ M—CH_2—COOEt—MeOH *sur l'abaissement de fréquence de la vibration* ν_{OH} *de* MeOH (*)

M..............	C	Si	Ge	Sn
$\Delta\nu_{OH}$ (cm^{-1})...........	85	110	113	120

(*) En solution dans CCl_4 (méthanol, 10^{-2} M; ester, 10^{-1} M) (précision : $\Delta\nu_{OH}$ $\pm$ 5 cm^{-1}).

L'hypothèse d'une interaction oxygène-hétéroatome n'a pas été confirmée pour les esters.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) R. C. HANCE et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 994.

(2) F. RIJKEWS, M. J. JANSEN, W. DREUTH et G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 347.

(3) M. LESBRE et R. BUISSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1204.

(4) R. J. FESSENDEN et J. S. FESSENDEN, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 3535.

(5) Brevet Rhône-Poulenc, Comm. orale, Lyon, 1971.

(6) J. F. LUTSENKO et S. V. PONOMAREV, *Chem. Abst.*, 55, 1961, p. 27024 *d*; *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 2025.

(7) L. H. SOMMER, F. P. MACKAY, O. W. STEWARD et P. G. CAMBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1956, p. 2764.

(8) L. GOODMAN, R. M. SILVERSTEIN et J. N. CHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4493.

(9) L. SPEIR, J. A. WEBSTER et G. H. BARNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 974.

(10) J. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV, G. S. BURLACHENKO et B. N. KHASAPOV, *J. Orgonometal. Chem.*, 5, 1966, p. 20.

(11) R. J. PRATT, U. S. n° 3.293.275, 1963; *Chem. Abstr.*, 66, 1967, p. 55578 *n*.

(12) H. MC COMBIE et B. C. SAUNDERS, *Nature*, 159, 1947, p. 491; *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 1190 *c*.

(13) J. CURE et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.

(14) W. K. MUSKER et G. L. LARSON, *J. Organometal. Chem.*, 6, 1966, p. 627.

(15) W. K. MUSKER et R. W. ASHBY, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4237.

(16) G. J. D. PEDDLE, *J. Organometal. Chem.*, 14, 1968, p. 115.

(17) A. G. BROOK et J. B. PIERCE, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 298.

(18) F. AGOLINI, S. KLEMENKO, I. G. CSIZMADIA et K. YATES, *Spect. Chim. Acta*, 24, A, 1968.

(19) R. CORRIU et J. MASSE, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5123.

(20) H. C. CLARK et R. C. POLLER, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 2670.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Recherches
de Chimie organique,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Compétition entre* $S_N 1$ *avec participation et* $S_N 2$ *en milieu aprotique polaire : Réactivité des tosylates d'aryl-2 propyle-1 dans le diméthylformamide.* Note (*) de M. **André Loupy** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de l'évolution des tosylates d'aryl-2 propyle-1 dans le diméthylformamide permet de mettre en évidence deux processus compétitifs $S_N 2$-$S_N 1$, ce dernier avec participation intramoléculaire, quand l'agent nucléophile est le solvant, et le seul processus $S_N 2$ quand NaN_3 ou NaCN sont les réactifs nucléophiles. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus en milieu hydroalcoolique où les deux processus sont observés simultanément, en absence ou en présence de NaN_3.

Des études en milieu protique ont permis de montrer que les dérivés phénéthyliques primaires [(1), (2), (3)] et plus particulièrement les tosylates **1** évoluent selon les deux mécanismes suivants :

R-C₆H₄-CH(CH₃)-CH₂OTs **1** —(A)→ R-C₆H₄-CH(CH₃)-CH₂-Y **2**

R-C₆H₄-CH(CH₃)-CH₂OTs **1** —(B)→ [ion ponté CH_2/CH(CH_3), OTs^-] **3** → R-C₆H₄-CH₂-CH(CH₃)-Y **4**

($OTs = OSO_2$-C₆H₄-CH_3)

Le mécanisme (A) est une attaque nucléophile sur le centre carboné porteur du groupe partant OTs et conduit donc à des produits **2** de même squelette carboné que **1** ; le nucléophile peut être le solvant, un anion additionné (N_3^-, par exemple) ou les deux : c'est une réaction $S_N 2$.

Le mécanisme (B) est une ionisation du substrat **1** avec attaque intramoléculaire par le groupement aryle et formation d'un ion non classique **3** dans l'étape lente ; dans une étape rapide, l'attaque du nucléophile (solvant ou anion externe) sur le site carboné le plus substitué de cet ion **3** conduit aux produits transposés **4** : c'est une réaction $S_N 1$ avec participation intramoléculaire.

La compétition de ces deux mécanismes dépend de la nature du groupement R : plus celui-ci est électrodonneur, plus le mécanisme (B) est favorisé [(1), (2), (3)].

Pour notre part, nous avons étudié le comportement des tosylates **1** dans le diméthylformamide (DMF), soit en absence de tout autre réactif, soit en présence de NaN_3 ou de NaCN et ceci afin d'examiner l'influence éventuelle du solvant sur les vitesses relatives des processus (A) et (B). Cette étude nécessite, en premier lieu, de déterminer le mode de formation

des composés **2** : en effet, le site d'attaque de l'ion **3**, dans divers milieux, peut être différent. C'est pourquoi nous avons étudié parallèlement la réaction des tosylates secondaires isomères **5** : la solvolyse de **5** conduit par (B) au même ion **3** et, de plus, il est bien connu que, dans ce cas le processus $S_N 2$ (A) doit être défavorisé ([4]). De ce fait, l'absence de produit **2**, dans cette réaction constituerait un argument majeur de l'attaque de l'ion **3** sur le carbone le plus substitué ([11]).

$$R-C_6H_4-CH_2-CH(CH_3)-OTs \quad \mathbf{5}$$

A. Solvolyse dans le DMF pur. — Des solutions 0,015 M des tosylates **1** et **5** sont mises en réaction pendant 17 h. Il se forme des sels d'imminium,

$$Y=O-CH=\overset{+}{N}(CH_3)_2, \; OTs^-$$

dosables par acidimétrie en milieu non aqueux et mis en évidence par divers auteurs ([5]). Ces sels donnent par hydrolyse ultérieure des formiates ([6]).

Les formiates **2** et **4** (Y = OCHO) sont caractérisés par infrarouge et par résonance magnétique nucléaire et dosés par chromatographie en phase gazeuse. Nos résultats sont portés dans le tableau ci-dessous et, à

Tableau

Solvolyse de **1** *et* **5**

% de composé **2** dans le mélange (**2** + **4**).

Tosylate de départ	Solvant	R: Cl	F	H	CH₃	OCH₃
1...	DMF ([a]), ([b])	100 (25) ([d])	100 (28) ([d])	95 (30) ([d])	65 (45) ([d])	13 (100) ([d])
	EtOH 80 % ([1]) ([c])	–	–	10	3	0
5...	DMF ([a]), ([b])	–	–	0 (100) ([d])	–	0 (100) ([d])
	EtOH 80 % ([1]) ([c])	–	–	0	0	0

([a]) Réaction effectuée en solution 0,015 M à 100°C pendant 17 h.

([b]) **2** et **4**, Y = OCHO.

([c]) **2** et **4**, Y = OH et OEt.

([d]) Pourcentage de réaction déterminé par le rendement en formiates (tosylate + formiates = 100 %).

titre comparatif, ceux de Raber, Harris et Schleyer ([7]) en milieu éthanol aqueux à partir de **1** et **5**. Lors des réactions incomplètes, nous n'avons trouvé que les tosylates de départ, c'est-à-dire non transposés, à côté des formiates.

L'examen de ce tableau permet de dégager les faits suivants :

— L'attaque par le DMF du site carboné le plus substitué de l'ion phénonium **3** engendré par (B) est exclusive, comme en milieu protique. En effet, dans le cas où R = OCH_3, d'une part le tosylate primaire **1** conduit de façon prépondérante au formiate secondaire **4** (celui-ci ne peut avoir d'autre origine que ce type d'attaque) et, d'autre part, le tosylate secondaire **5** (cas où la formation de cet ion **3** est favorisée) conduit au seul formiate secondaire **4**. A partir de **1**, plus R est électrodonneur, plus la réaction globale est accélérée et plus la proportion de produit transposé **4** devient importante. Le fait que le produit **2** ne se forme à côté de **4** qu'à partir de **1** montre que, tout comme en milieu protique, on observe la compétition entre les mécanismes de solvolyse (A) et (B).

— Le processus (A) d'attaque nucléophile du solvant (solvolyse de type $S_N 2$) est beaucoup plus important dans le DMF qu'en milieu hydroalcoolique.

B. Réactions en présence de NaN_3 et NaCN. — En présence de deux équivalents molaires de NaN_3 et NaCN, les tosylates primaires **1** (R = H, CH_3, OCH_3) conduisent exclusivement aux dérivés primaires **2** (Y = N_3, CN) et les tosylates secondaires uniquement au produits secondaires **4** (Y = N_3, CN) ([8]). Pour le dérivé primaire, il ne peut s'agir que d'une réaction $S_N 2$.

Ces résultats sont très différents de ceux obtenus par Raber, Harris et Schleyer ([1]) en milieu hydroalcoolique en présence de NaN_3 puisque, dans ce cas, ces auteurs ont observé la compétition entre les mécanismes $S_N 1$ (A) et $S_N 2$ (B) pour **1** (R = H, CH_3) et le seul mécanisme $S_N 1$ pour **1** (R = OCH_3).

Cette différence de comportement dans les deux milieux ($S_N 2$ dans le DMF, compétition $S_N 1$-$S_N 2$ dans l'éthanol aqueux) peut être attribuée à deux facteurs : une accélération de la $S_N 2$ dans le DMF due à la désolvatation des anions en passant des milieux protiques aux milieux aprotiques polaires ([9]), un ralentissement de la $S_N 1$ dans le DMF par rapport au milieu protique, ce dernier milieu assistant la rupture de la liaison C—OTs : il a été montré, notamment par Winstein ([10]) que les solvolyses même avec participation sont plus rapides en milieu protique qu'en milieu aprotique polaire.

Des études cinétiques en cours permettront de comparer l'influence des différents facteurs.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

([1]) P. von R. Schleyer et C. J. Lancelot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4297; D. J. Raber, J. M. Harris et P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 4829 et références citées.

([2]) A. Diaz, I. Lazdins et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6546.

([3]) M. G. Jones et J. L. Coke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4284 et références citées; R. J. Jablonski et E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4445 et références citées.

([4]) D. Bethell et V. Gold, *Carbonium ions*, Academic Press, New York, 1967, p. 152.

([5]) G. J. Martin, S. Poignant, M. L. Filleux et M. T. Quemeneur, *Tetrahedron Lett.*, 1970, p. 5061; S. Masson et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 251 et références citées.

([6]) W. Ziegenbein et W. Franke, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1681; D. R. Dalton, R. C. Smith et D. G. Jones, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 575.

([7]) Les professeurs Raber et Schleyer nous ont aimablement communiqué leurs résultats avant publication.

([8]) Avec NaCN, on obtient également des produits de β-élimination. A. Loupy et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2306.

([9]) A. J. Parker, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 1.

([10]) S. G. Smith, A. M. Fainberg et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 618 et références citées.

([11]) La preuve sans ambiguïté sera apportée par l'examen des produits optiquement actifs.

Groupe de Recherches n° 12,
C. N. R. S.,
2 à 8, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle propriété des organozinciques allyliques : addition aux organomagnésiens ou zinciques acétyléniques et aux organomagnésiens vinyliques.* Note (*) de M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques allyliques R—CH=CH—CH_2ZnBr (R = H ou CH_3) s'additionnent facilement aux organométalliques R'—C≡CMBr (M = Mg ou Zn; R' = C_6H_5 ou CH_2OH). La réaction peut être, à volonté, limitée à une seule addition ou poursuivie jusqu'à la saturation de la triple liaison.

Une réaction analogue est observée à partir des organomagnésiens vinyliques R—CH=CHMgBr et R—C (MgBr)=CH_2 (R = CH_3 ou n-C_3H_7) qui fixent aisément le bromure d'allylzinc.

Après avoir opposé le bromure d'allylzinc au phénylacétylène dans le but de préparer l'organométallique C_6H_5—C≡CZnBr, nous avons obtenu, une fois l'hydrolyse effectuée, non pas le carbure acétylénique régénéré et normalement attendu, mais le phényl-2 pentadiène-1.4 :

$$CH_2{=}C(C_6H_5){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

($É_{12}$ 83-84°; n_D^{22} 1,540; d_4^{22} 0,934; Rdt 67 %)

1

accompagné d'une petite quantité de méthyl-4 phényl-4 heptadiène-1.6 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(CH_3)(C_6H_5){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

($É_{12}$ 112-113°; n_D^{22} 1,518; d_4^{22} = 0,901; Rdt 6 %)

2

La réaction est exothermique; elle paraît complète en 24 h à 0° ou en 30 mn à 35°.

La métallation du carbure acétylénique vrai étant certainement concurrente, on peut se demander si l'addition se fait directement sur le phénylacétylène, ou sur son dérivé métallique ? Deux faits permettent de répondre à cette question :

a. Dans les mêmes conditions, aucune réaction n'est observée avec le phényl-1 propyne-1, C_6H_5—C≡C—CH_3.

b. Si l'on prépare d'abord le magnésien du phénylacétylène, la réaction semble être plus facile et il est difficile de s'arrêter au stade primaire de l'addition :

$$C_6H_5{-}C{\equiv}CMgBr \xrightarrow{CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr} \begin{cases} C_6H_5{-}C(CH_2{-}CH{=}CH_2){=}C(MgBr)(ZnBr) \xrightarrow{H_3O^+} \mathbf{1}\ (22\ \%) \\ C_6H_5{-}C(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}C(ZnBr)_2(MgBr) \xrightarrow{H_3O^+} \mathbf{2}\ (65\ \%) \end{cases}$$

La liaison C—Zn étant plus covalente que la liaison C—Mg, il est logique de penser que l'addition observée est du type électrophile et qu'elle est rendue possible grâce à l'enrichissement électronique apporté par la polarisation de la liaison C—M :

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{\equiv}\overset{\delta-}{C}\ldots\overset{\delta+}{M}Br \\ \quad\ \downarrow \\ \quad BrZnCH_2{-}CH{=}CH_2 \end{array} \qquad (M = Zn \text{ ou } Mg)$$

Cette interprétation est en accord avec les résultats observés en fonction du métal M, zinc ou magnésium. En conséquence, nous proposons le processus suivant :

$$C_6H_5{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr} C_6H_5{-}C{\equiv}CZnBr \xrightarrow{CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr} \begin{array}{l} C_6H_5{-}C{=}C(ZnBr)_2 \\ \qquad\ \ | \\ \qquad CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{array}$$

$$\xrightarrow{C_6H_5{-}C{\equiv}CH} \begin{array}{l} C_6H_5{-}C{=}CHZnBr \\ \qquad\ \ | \\ \qquad CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{array} + C_6H_5{-}C{\equiv}CZnBr$$

L'hydrolyse de l'organozincique vinylique conduit au carbure **1**; mais cet organométallique peut également additionner une deuxième molécule de bromure d'allylzinc :

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{=}CHZnBr \\ \qquad\ \ | \\ \qquad CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{array} \xrightarrow{CH_2{=}CH{-}CH_2ZnBr} \begin{array}{l} \qquad CH_2{-}CH{=}CH_2 \\ \qquad\ \ | \\ C_6H_5{-}C{-}CH(ZnBr)_2 \\ \qquad\ \ | \\ \qquad CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{array} \xrightarrow{H_3O^+} \mathbf{2}$$

Ce n'est pas la première fois que des réactions de ce type sont signalées; d'autres organométalliques peuvent se fixer sur les alcynes : c'est le cas des alanes [(1), (2)], des allylboranes (3) et des composés alcoylcuivreux (4). Ces travaux sont à rapprocher des nôtres et il est possible qu'un alcynure métallique soit responsable de l'addition.

Nous avons commencé la généralisation :

Le bromure de crotylzinc, opposé au phénylacétylène, conduit au méthyl-3 phényl-2 pentadiène-1.4 ($É_{11}$ 90°; n_D^{22} 1,528; d_4^{22} 0,904; Rdt 52 %), 40 % du phénylacétylène sont récupérés et le carbure est le seul produit de la réaction. La transposition allylique, au niveau de l'organozincique, est donc totale et la double addition n'a pas lieu (conditions : 45 mn à 35°).

c. L'alcool propargylique, condensé avec le bromure d'allylzinc (24 h à 20°), permet d'obtenir avec un rendement global de 62 % le méthylidène-2 pentène-4 ol-1 ($É_{11}$ 59-60°; n_D^{22} 1,455; d_4^{22} 0,877; Rdt 42 %) et le méthyl-2 allyl-2 pentène-4 ol-1 ($É_{11}$ 82°; n_D^{22} 1,463; d_4^{22} 0,881; Rdt 20 %).

Le processus réactionnel développé plus haut laisse prévoir l'addition des organozinciques allyliques sur les magnésiens vinyliques; cette addition a effectivement lieu; elle est exothermique et rapide à 35° :

$$R{-}CH{=}CHMgBr \xrightarrow{CH_2=CH-CH_2ZnBr} R{-}\underset{\displaystyle CH_2{-}CH{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH\begin{matrix}ZnBr\\MgBr\end{matrix} \xrightarrow{H_3O^+} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}R$$

(R = CH_3, Rdt 24 %; R = n-C_3H_7, Rdt 58 %);

$$\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{R{-}C}}{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2=CH-CH_2ZnBr} R{-}\overset{\displaystyle ZnBr}{\overset{|}{\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

(R = CH_3, Rdt 26 %; R = n-C_3H_7, Rdt 36 %).

Les faibles rendements observés lorsque R = CH_3 s'expliquent par la difficulté rencontrée dans la séparation de l'hydrocarbure du tétrahydrofuranne (solvant), les points d'ébullition étant voisins.

Rappelons que l'addition des organomagnésiens allyliques sur les alcènes a déjà été signalée ([5]). De plus, les organométalliques allyliques donnent fréquemment une réaction de ce type quand la double liaison est activée par la présence d'un groupe fonctionnel en α [([6]) à ([9])].

Dans des conditions analogues (24 h à 0° ou 45 mn à 35°), les essais suivants ont été négatifs : addition, sur le magnésien du phénylacétylène, du magnésien et du zincique du bromure de propargyle et du bromure d'éthyle, du magnésien et de l'aluminique du bromure d'allyle, du zincique du bromacétate d'éthyle; addition du bromure d'allylzinc sur les zinciques $C_6H_5{-}C(ZnBr){=}C{=}CH_2$ et n-$C_3H_7{-}CH{=}C{=}CHZnBr$.

Nous continuons ce travail en poursuivant un double but : d'une part, la généralisation et l'extension de ces réactions, ainsi que l'étude de leur stéréochimie et de la transposition allylique; d'autre part, la recherche des propriétés de ces nouveaux systèmes organométalliques que nous venons

de mettre en évidence et qui, en première approximation, peuvent s'écrire :

$$>C\begin{matrix}\diagup ZnBr \\ \diagdown MgBr\end{matrix}, \quad =C\begin{matrix}\diagup ZnBr \\ \diagdown MgBr\end{matrix}, \quad =C\begin{matrix}\diagup ZnBr \\ \diagdown ZnBr\end{matrix}, \quad -C\begin{matrix}\diagup ZnBr \\ -MgBr \\ \diagdown ZnBr\end{matrix} \quad \text{et} \quad -C(ZnBr)_3.$$

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) G. Wilkie et H. Muller, *Liebigs Ann. Chem.*, 629, 1960, p. 22.

(2) R. Rienacker et D. Schwengers, *Ibid.*, 737, 1970, p. 182.

(3) B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, S. A. Korobeinikova et S. I. Frolov, *J. Organometal. Chem.*, 27, 1971, p. 165.

(4) J. F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Letters*, 27, 1971, p. 2583.

(5) H. Lehmkuhl et D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. C 47.

(6) M. Cherest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 875.

(7) G. Courtois et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 3330.

(8) C. Nivert et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1996.

(9) H. G. Rickey, W. F. Erikson et A. S. Heyn, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2183.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Synthèse organométallique,
Bât. F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiel de surface des solutions aqueuses de ferro et de ferricyanures de potassium.* Note (*) de MM. Pierre Chartier et Bahman Fotouhi, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude de la variation du potentiel de surface des solutions aqueuses de $K_4Fe(CN)_6$ et de $K_3Fe(CN)_6$ en fonction de la concentration montre que les paires d'ions $KFe(CN)_6^{3-}$ et $KFe(CN)_6^{2-}$ sont davantage désorbées que les ions K^+ dans l'interphase solution-air. La régularité observée pour l'incrément de potentiel de surface de différents sels de potassium est comparée à celle observée pour l'incrément de tension superficielle.

Récemment l'attention a été de nouveau attirée sur la structure de l'interphase liquide-gaz à propos de l'émission des électrons par les liquides [1], et en particulier par les solutions aqueuses des ferrocyanures alcalins, pour lesquels l'émission électronique (par effet photoélectrique) est la plus intense.

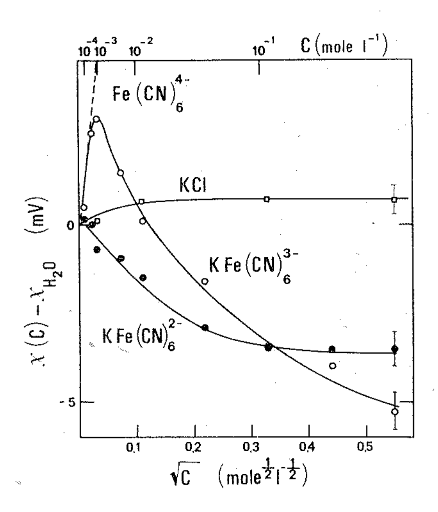
Dans le cas des solutions, la mesure de la variation du potentiel de surface χ (mV) en fonction de la concentration de soluté est propre à renseigner sur la structure de l'interphase. Or la variation du potentiel de surface des solutions aqueuses des ferrocyanures alcalins n'avait jamais été mesurée, contrairement à celle de leur tension superficielle γ (dyne . cm^{-1}). Nous avons entrepris de la mesurer, étendant en outre notre étude aux solutions de ferricyanures, à fin de comparaison, bien que ces dernières ne soient pas émettrices. L'origine d'un potentiel de surface χ réside, dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes inorganiques non spécifiquement adsorbés, dans l'orientation préférentielle d'un certain pourcentage des molécules dipolaires H_2O (estimé à environ 3 %, pôle négatif tourné vers la phase gazeuse et contribuant pour + 0,1 V environ au potentiel de surface observé : $\chi\ H_2O \sim 0,1$ V), et dans la double couche ionique formée par la séparation des anions et des cations de l'électrolyte dissous. La référence [2] constitue une excellente mise au point sur ce problème.

La méthode de mesure est celle dite du « jet », de Kenrick [3]. Nous l'avons appliquée en réalisant la chaîne galvanique :

$$Pt/Hg_2Cl_2/KCl\ (\text{saturé})//M_nX_m\ (C)/N_2\ (1\ A)/NaCl\ 1\ M\ (\text{jet})/AgCl/Ag/Pt,$$

avec $M_n X_m = K_4Fe(CN)_6$ et $K_3Fe(CN)_6$. Seule la concentration C de la solution $M_n X_m$ est admise à varier. Cette solution s'écoule le long de

la paroi interne d'un tube vertical de verre « pyrex » de 8 mm de diamètre intérieur, et le jet de NaCl est dirigé coaxialement vers le bas. Le jet est produit en appliquant une pression de 1 kg/cm^{-2} de façon à forcer le passage de la solution de NaCl, soigneusement filtrée au préalable à travers une membrane filtrante (« Sartorius », diamètres de pores 0,46 μ), à travers un tube capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur et 4 mm de diamètre extérieur. Ce capillaire, de 8 mm le long, est soudé à l'extrémité d'un



Variation du potentiel de surface des solutions aqueuses de ferro et ferricyanures de potassium et de chlorure de potassium :

□ KCl, ○ $K_4Fe(CN)_6$, ● $K_3Fe(CN)_6$.

tube de verre « pyrex » de 6 mm de diamètre intérieur, et le niveau de son bord inférieur est fixé à 1 mm environ de celui du bord supérieur du tube vertical dans lequel s'écoule la solution $M_n X_m$ étudiée. Les communications entre les réservoirs de solutions $M_n X_m$ et NaCl et le compartiment de mesure sont assurées par des robinets de « téflon » (« Quickfit : Rotaflo » TF 2/18). Un courant d'azote R circule constamment à travers la cellule et en particulier dans le tube vertical. L'électrode de référence au calomel saturé est une électrode commerciale « Tacussel » C 4, alors que l'électrode de référence à argent chloruré est réalisée au laboratoire. Les sels sont de qualité « Merck » pour $K_4Fe(CN)_6$ et Prolabo pour $K_3Fe(CN)_6$, et utilisés sans purification particulière. Étant donné la résistance interne très élevée de l'électrode à air, la mesure de la tension aux bornes du système doit être effectuée par un électromètre. Les précautions inhérentes aux mesures électrométriques doivent donc être prises : excellence des isolements, rigidités des connexions, blindage. Nous avons effectué

les mesures préliminaires en utilisant un électromètre à quadrant (fil de torsion n° 00, sensibilité $\pm$ 1,2 mV/mm sous 80 V), et les mesures définitives à l'aide d'un électromètre électronique « Cary » 31 (isolant de saphire, sensibilité $\pm$ 0,5 mV sur la gamme 30 mV pleine échelle). Une série de mesures n'était entreprise qu'après avoir vérifié que le montage symétrique, qui consiste à remplacer l'électrode de référence au calomel et la solution $M_n X_m$ par une électrode de référence à argent chloruré et une solution de NaCl 1 M, produisait une tension nulle aux bornes de la cellule (tolérance $\pm$ 1 mV). Ce résultat n'était en général obtenu qu'après avoir relié à la terre les deux électrodes pendant 30 mn à 1 h. La tension U_m (C) de l'électrode d'argent chloruré (hautement isolée) mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturé (à la terre) est reliée au potentiel de surface χ (C) de $M_n X_m$ et au potentiel de jonction ε_j (C) par la relation (1), U (C) étant la tension corrigée du potentiel de jonction liquide :

$$U(C) = U_m(C) + \varepsilon_j(C) = A - \chi(C) \quad (1)$$

dans laquelle A est une constante dépendant des paramètres thermodynamiques des électrodes de référence utilisées.

A l'aide d'une solution de chlorure de potassium KCl on détermine, par extrapolation à dilution infinie, la valeur « idéale » de la tension U_{H_2O} pour l'eau pure : $-$ 10,0 $\pm$ 0,5 mV. On obtient ainsi la variation du potentiel de surface de la solution étudiée par rapport à celui de l'eau pure χ_{H_2O} :

$$\chi(C) - \chi_{H_2O} = -10{,}0 - U(C) \quad \text{mV.} \quad (2)$$

La correction de jonction liquide a été calculée à l'aide de la formule de Henderson simplifiée :

$$\varepsilon_j(C) = -59{,}5\,(2\,t_+ - 1)\log\frac{\varkappa}{\varkappa'(C)} \quad \text{en mV à 25°C,}$$

t_+ étant le nombre de transport de K^+ dans la solution KCl saturée, $\varkappa$ et $\varkappa'$ étant respectivement les conductibilités spécifiques des solutions KCl saturée et $M_n X_m$ d'après Parsons [4].

La figure 1 montre les variations de $\chi(C) - \chi_{H_2O}$ pour des solutions de ferro- et de ferricyanures de potassium. On constate que le potentiel de surface de ces solutions est inférieur à celui de l'eau pure, sauf pour les solutions de $K_4Fe(CN)_6$ aux faibles concentrations ($C < 0{,}01$ mole.l^{-1}). L'origine des deux courbes coïncide bien, à la précision expérimentale près, qui est de $\pm$ 0,5 mV, avec celle de la courbe de KCl, mais la courbe relative à $K_4Fe(CN)_6$ présente un maximum très prononcé vers les écarts positifs du potentiel de surface de la solution par rapport à celui de l'eau pure, $(\chi(C) - \chi_{H_2O}) > 0$. L'interprétation possible de la forme de la courbe de $K_4Fe(CN)_6$ est qu'aux fortes dilutions l'ion $Fe(CN)_6^{4-}$, qu'on sait prépondérant dans le sein de la solution, ait tendance à être spécifi-

quement adsorbé, alors qu'aux concentrations plus élevées, l'ion $KFe(CN)_6^{3-}$, devenu prépondérant, est au contraire désorbé. Une preuve supplémentaire de l'interprétation précédente est que le maximum disparaît sur la courbe de $K_4Fe(CN)_6$ si on mesure la variation $\chi(C) - \chi_{KCl}$ entre $C = 0{,}0001$ et $C = 0{,}001$ mole.l^{-1} en solution de KCl 0,1 M : l'excès d'ions K^+ déplace, à force ionique constante, l'équilibre $Fe(CN)_6^{4-}/KFe(CN)_6^{3-}$ dans le sens favorable à la formation de la paire d'ions.

L'incrément $\Delta\chi$ de potentiel de surface dû à $K_4Fe(CN)_6$ et à $K_3Fe(CN)_6$ se place, pour $C = 0{,}3$ mole.l^{-1}, par comparaison avec quelques sels 1-1, à cation K^+ commun, de la façon suivante :

(3) $$KCNS > KI > KBr > KCl > KF > K_3Fe(CN)_6 \gtrsim K_4Fe(CN)_6.$$

Il convient de rapprocher ce résultat de la même série relative à l'incrément de tension superficielle $\Delta\gamma$, pour lequel on a

(4) $$K_4Fe(CN)_6 \gtrsim K_3Fe(CN)_6 > KF > KCl > KBr > KI > KCNS.$$

L'observation que plus l'anion est désorbé, plus le potentiel de surface diminue semble pouvoir être étendue aux ions $KFe(CN)_6^{3-}$ et $KFe(CN)_6^{2-}$, qui sont eux-mêmes plus fortement désorbés que les ions K^+. Dans la série ci-dessus, cette propriété n'avait été observée que pour les ions F^-, la désorption des ions Cl^- et K^+ étant pratiquement équivalente. Il faut toutefois bien rappeler que ces interprétations supposent que le terme χ_{H_2O} est indépendant de C.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) B. Baron, P. Chartier, P. Delahay et R. Lugo, *J. Chem. Phys.*, 51, n° 6, 1969, p. 2562; P. Delahay, P. Chartier et L. Nemec, *J. Chem. Phys.*, 53, n° 8, 1970, p. 3126.

(2) J. E. B. Randles, in *Advances in Electrochemistry*, 1re édition, Interscience, John Wiley, New York, 1963, p. 1.

(3) F. B. Kenrick, *Z. physik. Chem.*, 19, 1896, p. 625.

(4) R. Parsons, *Handbook of electrochemical constants*, 1re édition, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1959.

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
Université Louis Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solutions diluées d'électrolytes dans les solvants mixtes eau-éthanol à* 25°C. *Mesure des conductibilités de l'iodure de tétrabutylammonium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Demey**, **Gérard Delesalle** et **Pierre Devrainne**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour déterminer les rayons ioniques en solution, il est intéressant d'utiliser un gros ion non solvaté au sens électrostatique du terme [solvatation hydrophile ([1])] comme l'ion tétrabutylammonium (TBA^+), car il permet de s'affranchir du facteur de correction de la relation de Stokes ([2]) et sa conductibilité devrait être indépendante de la composition du solvant et suivre la règle de Walden.

L'ion tétrabutylammonium est aussi intéressant à cause de ses propriétés structurales : il renforce la structure de l'eau au voisinage de ses chaînes alkyle; il est donc « solvaté » de ce fait [solvatation hydrophobe ([1]) ou de seconde espèce ([3])].

Les mesures de conductibilité doivent être assez précises pour mettre en évidence les interactions de l'ion TBA^+ avec la structure des solvants mixtes eau-éthanol et de préciser ainsi son comportement en solution au fur et à mesure que la fraction aqueuse du solvant disparaît.

Les appareils de mesure et l'équation théorique [([4]), ([5]), ([6])] ont été décrits dans une Note précédente.

Nous avons utilisé la relation de Kohlrausch $\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$ pour déterminer les conductibilités ioniques limites de l'ion tétrabutylammonium à partir des conductibilités équivalentes limites de TBAI et des conductibilités ioniques limites de l'ion iodure que nous avons déterminées dans les mêmes solvants à l'aide de l'iodure de sodium.

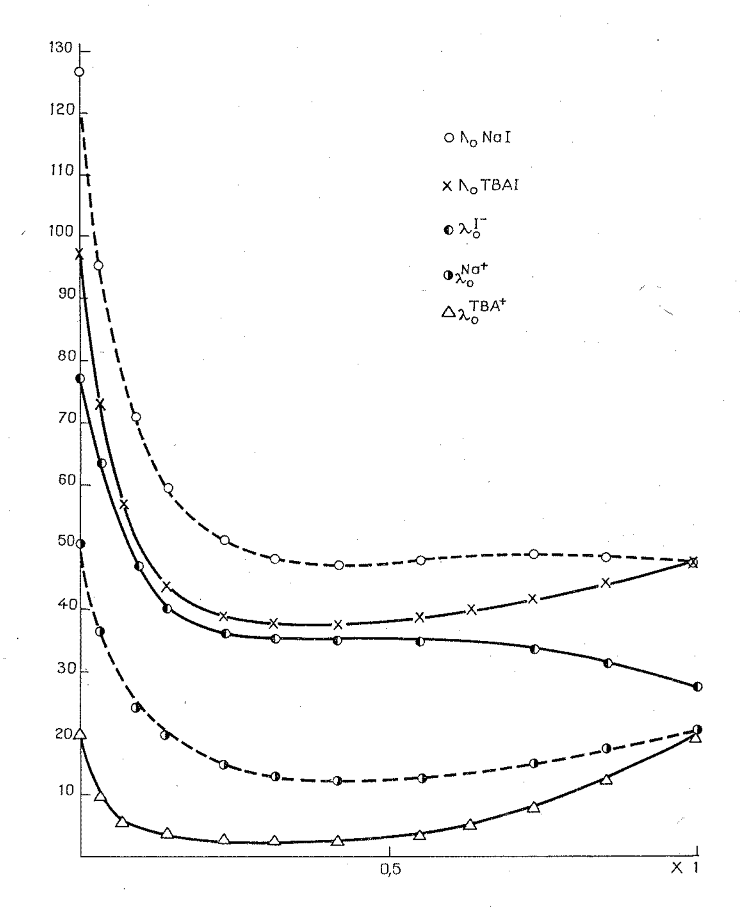
Nous avons reporté les valeurs des conductibilités équivalentes limites et des conductibilités ioniques limites dans le tableau suivant et leurs

Tableau

X	Λ_0	λ_0 (I^-)	λ_0 (TBA^+)
0	96,57	76,62	19,95
0,033	73,26	63,41	9,85
0,070	57,26	51,70	5,56
0,093	–	46,67	–
0,142	43,76	39,95	3,81
0,235	38,82	36,10	2,72
0,316	37,86	35,06	2,81
0,418	37,77	35,12	2,66
0,552	38,93	35,13	3,80
0,636	40,21	34,80	5,41
0,735	41,83	33,67	8,16
0,854	43,74	31,06	12,68
1	47,06	27,13	19,93

variations en fonction de la fraction molaire X d'éthanol des solvants sur le graphe suivant.

Nous avons également fait figurer sur ce graphe les variations des conductibilités équivalentes limites de NaI et des conductibilités ioniques limites de l'ion Na^+ à titre de comparaison.



Nous avons mis en évidence, dans le cas de NaI [7], l'effet prédominant de la viscosité du solvant dans les solvants de fraction molaire $0 < X < 0{,}1$; cette forte croissance de la viscosité étant provoquée par l'augmentation de la structuration du solvant.

Nous pouvons observer, sur la figure, que la conductibilité de l'ion TBA^+ est toujours très faible et varie relativement fort pour $0 < X < 0{,}1$ (d'un facteur 4 environ). Cette très forte variation ne peut être provoquée uniquement par l'augmentation de la viscosité et de la structure du solvant au voisinage des ions TBA^+ et, nous pouvons penser que l'ion TBA^+ subit

une force de freinage supplémentaire d'origine stérique, cet ion migrant plus difficilement entre les agrégats du solvant que les ions minéraux plus petits et sphériques.

Ceci explique également la décroissance plus forte de la conductibilité de TBAI par rapport à celle de NaI. Nous pouvons d'ailleurs observer sur la figure, que la variation de Λ_0 est peu différente quantitativement de celle de la conductibilité de l'ion I^- dans les solvants riches en eau.

Lorsque la fraction molaire X d'éthanol augmente, la conductibilité de TBA^+ diminue régulièrement et passe par une valeur minimale à X légèrement inférieur à 0,4. Nous avons attribué ce minimum, dans le cas de NaI, à la solvatation complète de l'ion Na^+ par l'éthanol dès X voisin de 0,4. Comme l'ion TBA^+ est très gros, il n'est donc pas solvaté et un autre phénomène doit donc influencer la variation de sa conductibilité. Nous pouvons alors penser à une association cation-cation provoquée par les propriétés hydrophobes des ions TBA^+.

Cette association apparaît lorsque le nombre relatif de molécules d'eau diminue dans le solvant, donc lorsque l'hydratation hydrophobe de TBA^+ se désagrège. Elle se détruira lorsque les forces de répulsion électrostatique entre les cations deviendront supérieures aux effets hydrophobes des chaînes alkyle. Elle disparaîtra complètement lorsque les molécules de solvant immédiatement voisines ne seront plus des molécules d'eau. Nous avons vu, dans le cas de NaI, que la structure du solvant varie brutalement à X voisin de 0,65, ce qui expliquait la solvatation de I^- par l'éthanol et la diminution de sa conductibilité. Nous pouvons observer qu'à partir de X voisin de 0,65, la conductibilité de TBA^+ augmente régulièrement et plus fortement en relation avec la décroissance de la viscosité. Cette forte augmentation de la conductibilité de TBA^+ explique la croissance de celle de TBAI malgré la diminution de celle de I^-.

En conclusion, nous pouvons remarquer que la conductibilité assez forte de l'iodure de tétrabutylammonium est surtout provoquée par la forte conductibilité de I^- — l'ion I^- étant fortement destructeur de la structure de l'eau — mais, que la variation de Λ_0 est surtout influencée par la conductibilité de TBA^+ dont les variations relatives sont très importantes.

Nous pouvons remarquer également que les λ_0 des ions Na^+ et TBA^+ sont très voisines dans l'éthanol pur. Cependant, comme la dimension des deux ions doit être différente et que celle-ci ne doit pas varier de façon sensible lorsque $X > 0,65$, ceci nous suggère qu'un phénomène différent régit la variation de la conductibilité des deux ions. La forte variation de la conductibilité ionique limite de l'ion TBA^+ pour $X > 0,65$ doit être provoquée par un effet de déstructuration de l'éthanol par les chaînes alkyle comparable à celui observé dans les solvants mixtes eau-éthanol pour $0,8 < X < 1$. Dans ces solvants, les molécules d'eau libres sont solvatées

progressivement par l'éthanol. Cette solvatation est maximale à X voisin de 0,9. Une telle « association » [water-centred association ([8])] oriente les groupements éthyle de l'éthanol vers l'extérieur. Ceci a pour effet de diminuer la « polymérisation » de l'éthanol ([8]). Cet effet de déstructuration de l'éthanol, très important dans le cas de TBA^+ en raison de la longueur de ses chaînes alkyle, doit avoir lieu avec une intensité variable avec tous les ions solvatés par l'éthanol en relation avec l'importance de cette solvatation et donc de la dimension des ions.

Enfin, nous avons mis en évidence l'importance des effets hydrophobes des chaînes alkyle de l'ion TBA^+ qui expliquent le comportement particulier de ce gros ion non solvaté électrostatiquement, dont la dimension doit cependant varier avec la composition du solvant en raison de la flexibilité des chaînes alkyle.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) J. E. Desnoyers et C. Jolicœur, *Modern Aspects of Electrochemistry*, n° 5, Plenum Press, 1969.

(2) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2e éd., Interscience, New-York, 1959.

(3) H. G. Hertz, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 68, 1964, p. 907.

(4) R. M. Fuoss et K. L. Hsia, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 57, 1967, p. 1550.

(5) R. M. Fuoss, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 18, 1968, p. 125.

(6) K. L. Hsia et R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3055.

(7) J. P. Demey, G. Delesalle, J. M. Hochart et P. Devraine, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 935.

(8) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1968, p. 1.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale II C 8,
B. P. n° 36,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des aires d'encombrement superficiel sur l'adsorption des mélanges binaires liquides sur les solides.* Note (*) de MM. **Louis Robert** et **Zoubir Kessaissia**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir d'une relation générale précédemment établie permettant de relier les fractions molaires dans la phase adsorbée aux fractions molaires dans la phase liquide en équilibre, on a calculé les isothermes d'adsorption, exprimées sous la forme de la quantité adsorbée en excès, pour divers rapports des aires d'encombrement superficiel des deux composants du mélange liquide. On trouve que les quantités adsorbées en excès varient de façon importante en fonction de ce rapport. L'étude expérimentale du comportement de mélanges binaires du benzène avec diverses paraffines normales sur un gel de silice confirme le sens de cette variation.

La relation générale établie par l'un de nous [1] pour l'adsorption sur les solides à partir de mélanges liquides binaires A + B, dans l'hypothèse de l'adsorption en film unimoléculaire, s'écrit

(1) $$\sigma_B \ln \frac{f_A^s X_A^s}{f_A X_A} - \sigma_A \ln \frac{f_B^s X_B^s}{f_B X_B} = \frac{N \sigma_A \sigma_B \Delta\gamma_i^0}{RT}.$$

En posant $\sigma_A/\sigma_B = \omega$, on peut écrire cette relation sous la forme

(2) $$\frac{X_A^s}{X_A}\left[\frac{1 - X_A}{1 - X_A^s}\right]^\omega = \frac{f_A}{f_A^s}\left[\frac{f_B^s}{f_B}\right]^\omega \exp \frac{N \sigma_A \Delta\gamma_i^0}{RT}.$$

On posera $N\sigma_A \Delta\gamma_i^0/RT = a$ et on admettra que a est constant pour un couple de liquides A + B donné, vis-à-vis d'un solide donné.

Si le mélange de A et B est parfait tant dans la phase liquide que dans la phase adsorbée, la relation s'écrit

(3) $$\frac{X_A^s}{X_A}\left[\frac{1 - X_A}{1 - X_A^s}\right]^\omega = e^a.$$

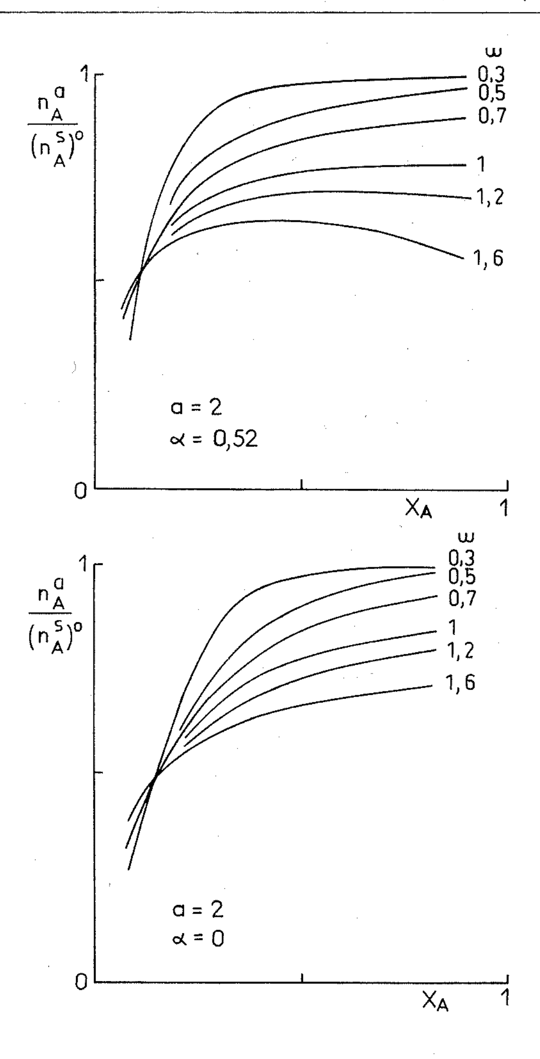
Si le mélange en phase liquide n'est pas idéal, mais correspond à un mélange régulier, le mélange en phase adsorbée étant supposé rester idéal, on a

$$\ln f_A = \alpha (1 - X_A)^2,$$
$$\ln f_B = \alpha X_A^2,$$
$$f_A^s = f_B^s = 1,$$

d'où la relation

(4) $$\frac{X_A^s}{X_A}\left[\frac{1 - X_A}{1 - X_A^s}\right]^\omega = e^{\alpha[1 - 2X_A + (1-\omega)X_A^2] + a}.$$

On a calculé par ordinateur X_A^s en fonction de X_A pour diverses valeurs de a, de α et de ω. Comme nous déterminons expérimentalement par chroma-



tographie d'adsorption en analyse frontale la quantité de A adsorbée en excès, n_A^a, il est bon de calculer n_A^a en fonction de X_A.

Si n_A^s et n_B^s sont les quantités de A et de B adsorbées par gramme de solide au contact du liquide en équilibre où la fraction molaire de A est X_A, la quantité de A adsorbée en excès vaut

$$n_A^a = n_A^s - n_B^s \frac{X_A}{1-X_A}.$$

Par ailleurs, on a

$$\frac{n_A^s}{(n_A^s)^0} + \frac{n_B^s}{(n_B^s)^0} = 1,$$

avec

$$(n_A^s)^0 = \frac{a^0}{N\sigma_A} \quad \text{et} \quad (n_B^s)^0 = \frac{a^0}{N\sigma_B};$$

a^0 étant la surface spécifique du solide.

On établit alors la relation

$$\frac{n_A^a}{(n_A^s)^0} = \frac{\omega(X_A^s - X_A)}{1+(\omega-1)X_A^s}\,\frac{1}{1-X_A}.$$

Dans les figures sont portées quelques isothermes d'adsorption théoriques, pour diverses valeurs de ω et pour $a = 2$, dans le cas où $\alpha = 0$ et celui où $\alpha = 0{,}52$. La valeur de $a = 2$ correspond aux mélanges du benzène avec un hydrocarbure saturé, vis-à-vis du gel de silice, mélanges pour lesquels $\Delta\gamma_i^0$ est de l'ordre de 20 ergs/cm² (2) et où σ_A est de l'ordre de 40 Å². La valeur de $\alpha = 0{,}52$ correspond à ces mêmes mélanges pour lesquels le maximum de l'énergie libre d'excès est de l'ordre de 320 J.mole^{-1} à 20°C.

L'examen de ces isothermes d'adsorption montre que pour les valeurs de X_A supérieures à 0,5, $n_A^a/(n_A^s)^0$ tend rapidement vers 1 quand ω diminue. Ainsi, pour $X_A = 0{,}8$, on a pratiquement $n_A^a = (n_A^s)^0$ quand ω vaut 0,3. D'autre part, on voit que pour les faibles valeurs de X_A, $n_A^a/(n_A^s)^0$ diminue quand ω diminue lui-même.

Étude expérimentale. — Nous avons étudié les mélanges de benzène avec des paraffines normales de C_5 à C_8 sur un gel de silice de 370 m²/g de surface spécifique. On fait percoler le mélange ayant une fraction molaire X_A en benzène à travers une colonne de verre remplie d'une masse connue de gel de silice qui a été préalablement traité à 150°C pendant quelques heures. On recueille en bas de colonne la paraffine normale pure jusqu'au moment où le front liquide correspondant au mélange nourricier arrive en bas de colonne. De la quantité de paraffine recueillie, on déduit le nombre de moles de benzène adsorbées en excès par gramme de gel de silice.

Pour les fractions molaires X_A de 0,1 et 0,8, les quantités n_A^a trouvées sont les suivantes, exprimées en mole.g^{-1}:

	0,1	0,8
Benzène-*n* pentane	0,8 .10⁻³	1,5 .10⁻³
» -*n* hexane	0,72	1,7
» -*n* heptane	0,65	1,75
» -*n* octane	0,6	1,86

Sur les gels de silice, et cela de façon plus importante que sur les noirs de carbone, la valeur de σ_A du benzène est nettement inférieure à celle du *n*-octane (3). Par conséquent, la valeur de 1,86.10^{-3} mole.g^{-1} devrait être assez voisine de celle de $(n_A^s)^0$. On en déduit que σ_A du benzène doit être

de l'ordre de 33 Å². Cette valeur est nettement plus faible que celle qui est généralement adoptée pour le benzène sur le gel de silice, soit de 45 à 50Å². Il a été cependant signalé que la valeur de l'aire d'encombrement superficiel du benzène sur les gels de silice pouvait atteindre des valeurs aussi faibles que 30 Å² (4).

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) L. Robert, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1057.
(2) J. J. Van Voorhis, R. Craig et F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1513.
(3) L. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) A. V. Kiselev, *Second International Congress of Surface Activity*, Londres, II, 1957, p. 168.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de deux phases organiques lors de l'extraction de quelques monoacides par quelques trialkylamines dans des diluants peu polaires.* Note (*) de Mme **Michèle Robaglia** et M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

La non-miscibilité de l'amine avec son sel, et du diluant avec les sels d'amine, selon que l'amine est en deçà ou au-delà de la salification, est un phénomène très général. Il est plus ou moins marqué selon les caractéristiques du système d'extraction considéré.

L'étude, à 30°C, du système d'extraction liquide-liquide tri-*n*-octylamine diluée dans le cyclohexane, acide chlorhydrique dans l'eau, nous a montré l'existence de deux lacunes de miscibilité, l'une avant que la totalité de l'amine soit convertie en sel, l'autre quand il y a extraction

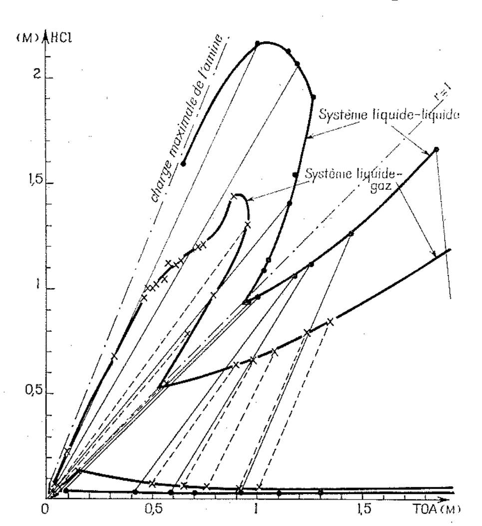


Fig. 1. — Système T_nOA-hexane-HCl anhydre ou hydraté à 30°C. Domaines d'existence de deux phases organiques en équilibre.

d'acide au-delà de la salification (1). Le système liquide-gaz-tri-*n*-octylamine-cyclohexane-chlorure d'hydrogène-azote, a permis de voir que, si l'absence d'eau en phase organique restreint les domaines de démixtion, les phénomènes restent qualitativement les mêmes. Nous avons entrepris, alors, de faire varier les divers paramètres du système.

Influence du diluant. — Les solvants peu polaires sont connus pour favoriser l'association des sels d'amine avant et après la salification [(2), (3)] et le dédoublement de la phase organique [(4), (5)]. Sans doute l'augmentation de la constante diélectrique permet une meilleure solvatation du sel d'amine. Pourtant, la tendance à former une troisième phase augmente

avec le poids moléculaire des alcanes. Ceci est l'inverse de ce que laissent prévoir les faibles variations de constante diélectrique et de paramètre de solubilité qui augmentent avec le nombre d'atomes de carbone [4]. Mais la solvatation des chaînes de l'amine est, sans doute, stériquement plus difficile à réaliser pour des diluants à longue chaîne. L'absence d'eau dans le système, en réduisant la taille des agrégats, améliore la compatibilité des sels d'amine avec le diluant, et entraîne dans tous les cas, une

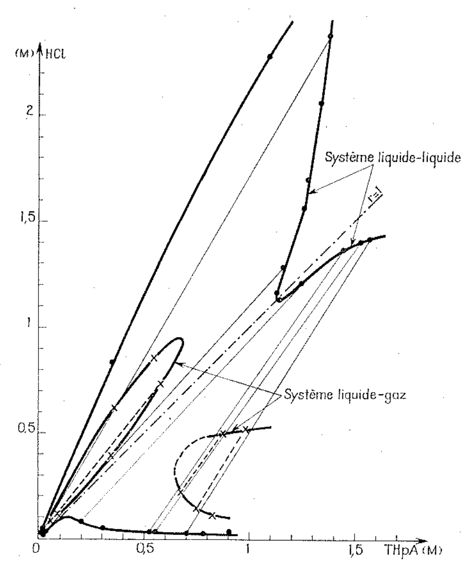


Fig. 2. — Système T_nH_pA-cyclohexane-HCl anhydre ou hydraté à 30°C. Domaines d'existence de deux phases organiques en équilibre.

réduction des lacunes. D'autre part, pour une molécule d'amine, si le nombre de molécules d'acide en excès est à peu près le même quel que soit le diluant choisi, le nombre de molécules d'eau est d'autant plus important que la masse molaire de l'alcane est plus élevée (après avoir déduit la quantité d'eau solubilisée par le diluant pur). De même, lors de la démixtion de salification, le sel simple dans la phase lourde est plus hydraté quand le diluant est l'hexane, que lorsque l'on utilise le cyclohexane. De toutes façons, nous ne retrouvons pas le sel monohydraté des milieux non associants.

Nous avons tracé le diagramme complet relatif à l'hexane (*fig.* 1). Nous remarquons qu'il est très voisin de celui déjà publié pour le cyclohexane [1], mais qu'ici, les deux lacunes se rejoignent, c'est-à-dire que le sel simple T_nOAHCl hydraté ou anhydre n'est pas soluble dans l'hexane. Nous pouvons aussi tracer deux diagrammes ternaires : hexane-amine-sel simple et hexane-sel simple-sels multiples, qui auront le même aspect que ceux relatifs au cyclohexane, et nous conduiront aux mêmes conclu-

sions quant à la composition des phases en présence, au rôle de l'eau et à l'étendue de la démixtion, mais où les systèmes binaires diluant-sel simple et diluant-sels multiples, ne seront pas miscibles en toutes proportions.

CHANGEMENT D'AMINE. — Un allongement des chaînes de l'amine produit deux effets opposés : amélioration de la compatibilité avec le diluant, mais augmentation du moment dipolaire ([6]). En définitive, la

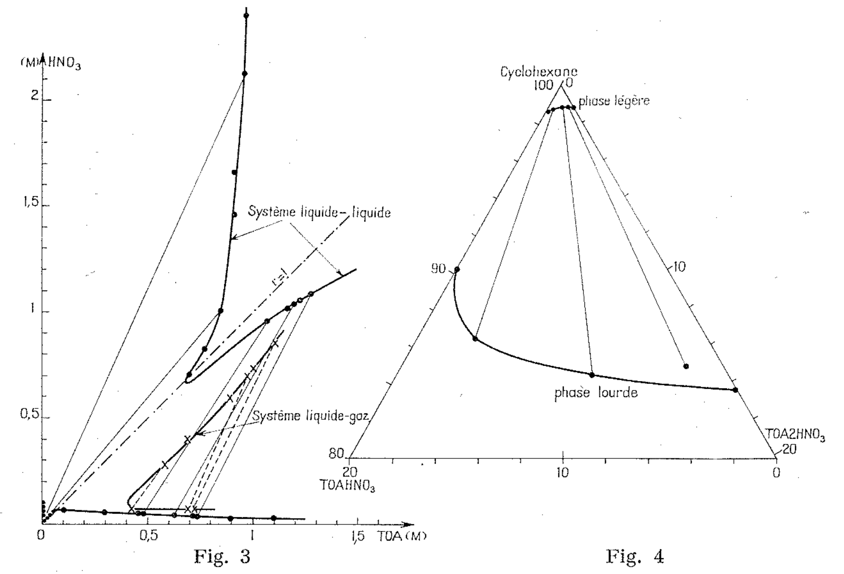


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Système T_nOA-cyclohexane-HNO_3 anhydre ou hydraté à 30°C. Domaines d'existence de deux phases organiques en équilibre.

Fig. 4. — Diagramme ternaire (en fraction molaire) de la démixtion entre le cyclohexane, le sel T_nOAHNO_3 et le sel double T_nOA 2 HNO_3 en milieu hydraté.

troisième phase est retardée par une augmentation de la longueur des chaînes. Une fois encore, l'absence d'eau réduit considérablement les domaines de démixtions. Plus la longueur des chaînes de l'amine décroît, plus la quantité d'eau extraite par molécule d'amine est importante; la quantité d'acide en excès extraite varie dans le même sens, mais de façon bien moins sensible. Pour une amine non totalement salifiée, le sel simple semble monohydraté lorsqu'il n'y a pas ou peu d'agrégation ($H_2O/HCl = 1$ pour la trilaurylamine) ou dans les phases légères de démixtion qui doivent contenir le sel sous forme monomère. Par contre, le rapport H_2O/HCl prend des valeurs s'étageant entre 1,5 et 1,9 pour la tri-*n*-octylamine et entre 1,8 et 2,0 pour la tri-*n*-heptylamine.

Nous avons tracé le diagramme complet relatif à la tri-*n*-heptylamine (*fig.* 2). Les phénomènes de non-miscibilité sont qualitativement les mêmes, mais la présence d'eau joue un rôle bien plus marqué. Les diagrammes ternaires conduiraient aux mêmes conclusions que précédemment.

CHANGEMENT D'ANION. — Lorsque l'on extrait divers monoacides, on constate que la salification s'effectue selon un schéma tout à fait identique à celui suivi par l'acide chlorhydrique. La tri-*n*-octylamine n'est pas miscible avec ses sels des différents acides. Plus l'anion est petit, plus la liaison cation-anion est forte (à charge égale) et moins la constante de salification est élevée ([2]). L'aptitude à l'agrégation d'abord, à la démixtion ensuite varie dans le même sens. La quantité d'eau par molécule de sel simple, en phase lourde, croît lorsque le rayon de l'anion extrait décroît ($I^- < NO_3^- < Br^- < Cl^-$). En procédant à des extractions anhydres, on constate une forte diminution de la lacune. Nous donnons le cas de l'acide nitrique en exemple (*fig.* 3).

Lorsque l'on extrait de l'acide en excès, la charge maximale atteinte diffère selon les acides : $HX/T_nOA = 1{,}2$ pour HI, 1,5 pour HBr, 2,5 pour HCl, et 3,2 pour NHO_3. La quantité d'eau entraînée en phase organique par molécule d'amine croît continuellement pour HI et HBr (jusqu'à $H_2O/T_nOA = 1{,}7$) et pour HNO_3 (jusqu'à $H_2O/T_nOA = 1{,}2$) mais passe un maximum puis décroît pour HCl. Enfin, aux fortes acidités, les deux phases lourdes et légères se remélangent uniquement pour HCl. Sans doute est-ce la présence de l'ion HCl_2^- anhydre qui permet de diminuer la taille de l'anion, alors que, dans le cas des autres acides, les molécules d'acide en excès se lient par liaison hydrogène au sel simple et restent hydratées, ce qui provoque une augmentation de la partie de la molécule non compatible avec le cyclohexane et accentue la démixtion (*fig.* 3).

L'utilisation d'un milieu anhydre nous a permis de constater que la démixtion disparaît pour HI et HNO_3, comme cela se produisait pour HCl.

Nous avons représenté, en diagramme ternaire, la démixtion obtenue en milieu hydraté, lors de l'extraction de l'acide nitrique en excès par la tri-*n*-octylamine diluée dans le cyclohexane (*fig.* 4). En comparant ce diagramme à celui tracé pour l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions ([1]), nous constatons qu'ils sont exactement semblables.

Les deux phases ont des constitutions identiques et il est possible de les remélanger en enrichissant la solution en sels. La seule différence provient de ce que le diluant et le sel double ne sont pas miscibles en toutes proportions.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

([1]) M. ROBAGLIA et T. KIKINDAI, *Comptes rendus*, (à paraître).
([2]) W. MÜLLER, et R. M. DIAMOND, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3469.
([3]) E. HÖGFELDT et coll., *Trans. Roy. Inst. of Techn.*, nos 224 à 229, 1964.
([4]) A. S. KERTES et Y. E. HABOUSKA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 1531 ou A. Conf. 28 P/755, Genève, 1964.
([5]) J. F. BLAIN, C. E. A., R. 3845.
([6]) A. S. KERTES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 209.

Laboratoire
de Chimie Nucléaire Appliquée,
École Centrale,
grande voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine*
et *Département Génie Radioactif C.E.N.*,
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les moments dipolaires de certaines phénothiazines substituées.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe** et **Józef Hurwic** présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré dans le benzène anhydre les moments dipolaires de 10 phénothiazines -2 et -2,10 substituées répondant à la formule générale

dans laquelle X représente divers substituants nucléophiles et R, tantôt H, tantôt une chaîne alkylamine. La comparaison des résultats obtenus avec les moments calculés confirme la plicature du noyau phénothiazine en milieu liquide.

Les phénothiazines appartiennent à une série chimique dont l'importance thérapeutique n'est plus à souligner ainsi que, par exemple, nous le rappelle Lespagnol ([1]). Néanmoins, leur mécanisme d'action reste mal connu.

Nous avons tenté, dans une précédente Note ([2]), de mettre en évidence leurs propriétés complexantes vis-à-vis le cobalt, ce qui pourrait apporter ainsi la justification des hypothèses avancées par Borg [([3]) à ([5])] ou Chenoweth ([6]) sur un éventuel mode d'action au regard des systèmes enzymatiques. Au cours de ce travail, nous avons été amené à isoler plusieurs bases phénothiaziniques dont nous avons alors entrepris l'étude diélectrique.

On rapporte dans le tableau I les noms des composés étudiés qui dérivent tous de la dibenzoparathiazine.

Tableau I

Nom commun	Nom déposé	Nom chimique
Acépromazine	« Plégicil »	Acétyl-2 (diéthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine
–	–	Chloro-2 phénothiazine
Chlorpromazine	« Largactil »	Chloro-2 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine
Dimétotiazine	« Migristène »	Diméthylsulfamido-2 (diméthylamino-2′ propyl)-10 phénothiazine
Levomépromazine	« Nozinan »	Méthoxy-2 (méthyl-2′ diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine
Oxomémazine	« Doxergan »	Dioxo-5.5 (méthyl-2′ diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine
Prochlorpérazine	« Témentil »	Chloro-2 [(méthyl-1″ piperazinyl-4″)-3′ propyl]-10 phénothiazine
Profénamine	« Parsidol »	(Diéthylamino-2′ propyl)-10 phénothiazine
Prométhazine	« Phénergan »	(Diméthylamino-2′ propyl)-10 phénothiazine
Propériciazine	« Neuleptil »	Cyano-2 [(hydroxy-4″ pipéridino)-3′ propyl]-10 phénothiazine

Sauf dans le cas de la propériciazine, de la lévomépromazine et de la prochlorpérazine pour lesquelles nous disposions de la base, nous avons toujours dû préparer celle-ci à partir des sels qui nous avaient été fournis par les Laboratoires « Specia », à l'exception de l'acépromazine que nous devons aux Laboratoires « Clin-Byla » et de la choro-2 phénothiazine que nous avons préparée nous-mêmes. Pour obtenir les phénothiazines-bases, nous avons traité les solutions aqueuses des sels par une solution d'hydroxyde de sodium 10 N. Le précipité obtenu est dissous dans l'éther éthylique et la phase éthérée, après plusieurs lavages à l'eau bidistillée, est évaporée sous vide et à l'abri de la lumière jusqu'à obtention d'un liquide sirupeux, que l'on reprend par du méthanol anhydre. On purifie par cristallisations successives dans le méthanol; si le produit n'est pas cristallisable, la purification se fait par évaporations répétées des solutions benzéniques préparées à partir du résidu d'évaporation des solutions méthyliques.

Pour ce qui est de la chloro-2 phénothiazine, nous l'avons préparée en traitant, à l'ébullition sous reflux, un échantillon de chlorpromazine par de l'acide bromhydrique « R. P. » ($d = 1{,}48$). Le précipité microcristallin que l'on obtient est lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavages, puis purifié par cristallisation dans le toluène. Le produit se présente alors sous la forme de lamelles mordorées (F 196°C). Il est caractérisé par son spectre ultraviolet dans lequel on note des maximums d'absorption à 320, 256, 230 et 215 nm, qui sont conformes aux résultats des travaux de Shine et Mach [7] ou de Billon [8] sur la phénothiazine-base ainsi qu'à ceux de Doub et Vandenbelt [9] sur le chlorobenzène.

Les rendements correspondant à ces diverses préparations varient de 73 à 98 %.

Pour vérifier la pureté des produits on a d'abord procédé à diverses tentatives par chromatographie sur gel de silice ou par électrophorèse à basse tension. Aucune n'a donné de résultat satisfaisant. Étant donné qu'entre la base et son sel existe, d'une part, une différence de charge en solution et, d'autre part, une différence de masse moléculaire, nous avons pensé à les séparer en utilisant une électrophorèse sur dextran réticulé. A cet effet, nous avons employé des plaques de verre recouvertes de Sephadex G 10 préparées selon la technique décrite par Johansson et Rymo [[10], [11]] pour la séparation des protéines. On applique à ce support une tension de 400 V pendant 1 h 45 mn, l'électrolyte étant un tampon phosphate de Sörensen de pH = 7. Dans ces conditions, nous avons pu identifier chaque base en présence de son sel et ainsi nous assurer de l'absence de toute impureté dans nos échantillons.

Nous avons alors effectué sur les bases les mesures du moment dipolaire (μ) à $(25{,}00 \pm 0{,}05)$°C. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique précédemment décrite [12]. Les fractions massiques des produits étudiés

TABLEAU II

Composé	a_{ε}	a_{n}	μ (D)
Acépromazine	2,410	0,290	2,50 ± 0,03
Chloro-2 phénothiazine	2,560	0,475	2,11 ± 0,09
Chlorpromazine	2,053	0,307	2,25 ± 0,05
Dimétotiazine	6,709	0,230	4,80 ± 0,02
Levomépromazine	2,479	0,309	2,56 ± 0,06
Oxomémazine	12,600	0,296	6,10 ± 0,04
Prochlorpérazine	1,669	0,345	2,13 ± 0,02
Profénamine	2,025	0,264	2,26 ± 0,02
Prométhazine	1,938	0,319	2,05 ± 0,01
Propériciazine	5,970	0,333	4,33 ± 0,08

en solution benzénique étaient comprises entre 10^{-3} et 7.10^{-2}. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II.

La comparaison des moments mesurés avec les moments calculés ([13]), en se basant sur l'additivité vectorielle des moments de liaison, indique la plicature du noyau phénothiazine ainsi que la position H intra dans le cas particulier de la chloro-2 phénothiazine. Il apparaît, de plus, que l'angle du toit, qui est compris entre 140 et 160° pour la phénothiazine-base [([14]) à ([17])], varie avec la substitution en position 2. Quoiqu'il en soit, ces résultats restent en accord avec ceux des travaux cristallographiques de Cullinane et Rees ([18]) qui préconisent un angle voisin de 142° pour la phénothiazine-base. Ils sont d'ailleurs aussi en conformité avec les mesures cristallographiques de Wood, Mac Cale et Williams ([19]) qui proposent, pour l'angle au toit, une valeur comprise entre 160 et 170°. Ils sont enfin du même ordre de grandeur que les résultats des mesures effectuées en solution par Aroney, Hoskins et Le Fèvre ([20]).

La plicature, ainsi mise en évidence, influe sur les propriétés électroniques de la molécule et, en particulier, sur le pouvoir donneur d'électrons [([17]), ([21]), ([22])] dont on a dit qu'il gouvernait toutes les propriétés pharmacologiques des phénothiazines ([23]). Néanmoins, ainsi que le rappelle Fulton et Lyons ([24]), si toutes les phénothiazines sont bien électrons donneurs, elles sont, par contre, loin d'avoir toutes les mêmes propriétés. Il nous semble donc plus probable que la spécificité de l'action tient à la géométrie de la molécule et c'est pourquoi nous avons entrepris, à la suite de ces premiers résultats, une investigation exhaustive des configurations propres aux différentes chaînes alkylamine substituant l'azote en position 10, investigation dont les résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) A. LESPAGNOL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1291.

(2) J. BARBE et J. HURWIC, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1481.

(3) D. C. Borg et G. C. Cotzias, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 430.
(4) D. C. Borg et G. C. Cotzias, *Ibid.*, 19, 1960, p. 248.
(5) D. C. Borg, *Ibid.*, 20, 1961, p. 104.
(6) M. B. Chenoweth, *Ibid.*, 20, 1961, p. 125.
(7) H. J. Shine et E. E. Mach, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2130.
(8) J. P. Billon, *Ann. Chim. Fr.*, 7, 1962, p. 183.
(9) L. Doub et J. M. Vandenbelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2714.
(10) B. G. Johansson et L. Rymo, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 2067.
(11) B. G. Johansson et L. Rymo, *Ibid.*, 18, 1964, p. 217.
(12) J. Barbe, J. P. Galy et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2102.
(13) J. Barbe, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 1971.
(14) N. J. Leonard et L. E. Sutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1564.
(15) J. P. Malrieu et B. Pullman, *Theor. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 293.
(16) G. P. Krutetskaya et Ya. K. Syrkine, *Zh. Strukt. Khim.*, 7, 1966, p. 622.
(17) B. Pullman, *Agressologie*, 9, 1968, p. 19.
(18) N. M. Cullinane et W. T. Rees, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 507.
(19) R. G. Wood, C. H. Mac Cale et G. Williams, *Phil. Mag.*, 31, 1941, p. 71.
(20) M. J. Aroney, G. M. Hoskins et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1968 B, p. 1206.
(21) L. E. Lyons et J. C. Mackie, *Nature*, 197, 1963, p. 589.
(22) J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas et C. L. Zircle, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 922.
(23) G. Karreman, I. Isenberg et A. Szent-Györgyi, *Science*, 130, 1959, p. 1911.
(24) A. Fulton et L. E. Lyons, *Austr. J. Chem.*, 21, 1968, p. 873.

Laboratoire
de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
Centre Saint-Charles,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude diffusiométrique quantitative de l'auto-association du* N-*méthylpropionamide.* Note (*) de MM. **Bernard Brun** et **Marc Lindheimer**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La présence de liaisons hydrogène perturbe de façon notable le processus d'autodiffusion ([1]). Ainsi les coefficients de diffusion de molécules auto-associées, dans un solvant inerte, traduisent très bien qualitativement la rupture des liaisons existantes, lorsque la dilution augmente; l'analyse quantitative du phénomène n'en reste pas moins délicate. Nous avons donc recherché une méthode de détermination de la constante de dimérisation.

De nombreuses études ont déjà prouvé l'existence de liaisons hydrogène dans les amides N-monosubstitués [([2]), ([3])]. Notre travail nous a conduits à étudier ce phénomène sur de tels composés, notamment par calorimétrie ([4]). Aussi avons-nous choisi pour appliquer notre méthode un composé de ce type, le N-méthylpropionamide (NMP).

La méthode consiste à construire la courbe de self-diffusion $D_a^* = f(X^0)$, en portant en abscisses les valeurs de X^0, fraction molaire en amide, dans le cas présent, et en ordonnées les valeurs correspondantes du coefficient de self-diffusion apparent, D_a^*, de l'amide. Nous montrons sur la figure 1 l'allure caractéristique d'une telle courbe dans un domaine réduit de concentration.

L'amide autoassocié, se trouve en effet sous forme de différentes entités i, en équilibre les unes avec les autres. Le coefficient de self-diffusion mesuré est donc bien un coefficient apparent, celui de l'ensemble des particules i marquées, D_i^* étant le coefficient vrai de l'espèce i.

Si X_i représente la fraction molaire de l'espèce i, et si K_{1i} est la constante de l'équilibre $i\,A_1 \rightleftharpoons A_i$, on peut écrire :

$$K_{1i} = \frac{X_i}{X_1^i}.$$

L'étude du NMP permet de traiter le problème dans un cas simple, celui où les espèces associées n'existent que sous la forme d'une structure ouverte ([5]).

La propriété d'additivité pondérée des coefficients de diffusion [([6]), ([7])] conduit à la relation

$$D_a^* = \sum_{i=1}^{i=n} x_i\, D_i^*,$$

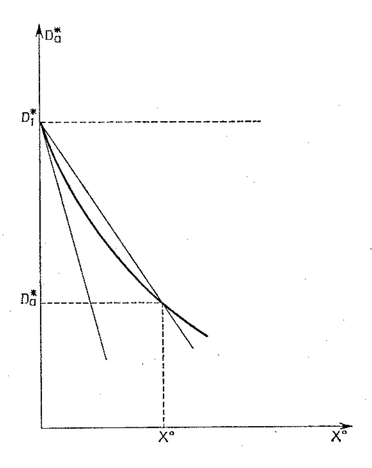


Fig. 1. — Courbe théorique $D_a^* = f(X_0)$.

avec

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i} \qquad (n_i, \text{ nombre de particules de l'espèce } i),$$

qui peut s'écrire en fonction des fractions molaires :

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i} \qquad \left(X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i + n_s}, \text{ où } n_s \text{ est le nombre de moles de solvant} \right).$$

Le coefficient de self-diffusion apparent devient donc :

$$D_a^* = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{X_i}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i} D_i^*.$$

Désignons par p la grandeur $(D_a^* - D_1^*)/X^0$, D_1^* étant le coefficient de self-diffusion à dilution infinie, représentatif de la seule espèce monomère. En remplaçant D_a^* par sa valeur et en introduisant la constante K_{1i}, on obtient

$$p = \frac{D_a^* - D_1^*}{X^0} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i D_i^* - \sum_{i=1}^{i=n} X_i D_1^*}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i X^0} = \frac{\sum_{i=2}^{i=n} K_{1i} X_1^i (D_i^* - D_1^*)}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i X^0}.$$

Faisons désormais tendre X^0 vers zéro et posons $\lim_{X^0 \to 0} K_{1i} = K^0_{1i}$, où K^0_1 est la constante d'équilibre thermodynamique ($X^0 \to 0$). Or :

$$\lim_{X^0 \to 0} \frac{X_1^{i=2}}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i X^0} = 1 \qquad \text{et} \qquad \lim_{X^0 \to 0} \frac{X_1^i > 2}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i X^0} = 0.$$

De ceci il résulte que

$$\boxed{\lim_{X^0 \to 0} p = p_0 = K^0_{12} (D_2^* - D_1^*).}$$

p^0 est la pente de la tangente à la courbe $D_a^* = f(X^0)$ à concentration nulle, donnée expérimentale d'autant plus facile à déterminer que le produit utilisé est plus marqué. Quant à D_1^*, c'est la valeur limite du coefficient de diffusion. Une seule inconnue D_2^* subsiste, pour calculer la valeur de la constante K^0_{12}. D_2^* est le coefficient de self-diffusion du dimère; sa détermination nécessite l'introduction d'une hypothèse.

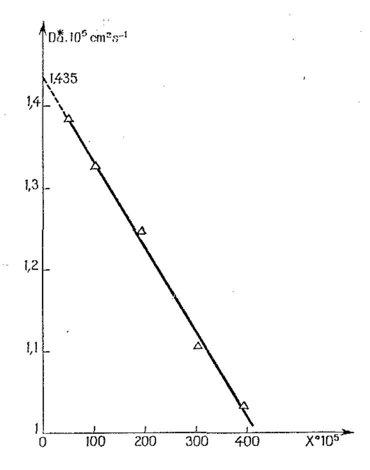


Fig. 2. — Mélange CCl_4-N-méthylpropinamide à 25°C. Self-diffusion du N-méthylproprionamide.

Dans le cas du NMP le dimère ayant une structure linéaire, nous admettrons, en première approximation, que dans l'application de la relation de Stokes-Einstein le rayon effectif d'encombrement du dimère est le double de celui du monomère. Ceci conduit à une valeur de D_2^*, moitié de celle de D_1^*.

Il est désormais possible de calculer K^0_{12}.

Nous avons ainsi étudié l'autoassociation du N-méthylpropionamide [émetteur β (8)] dissous dans le tétrachlorure de carbone.

Les résultats obtenus ont été portés sur la figure 2. Dans le domaine étudié la courbe est linéaire et a pour équation

$$D^*_{a\,(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})} = 1{,}435.10^{-5} - 104.10^{-5}\,X^0.$$

Nous en avons déduit les valeurs de D^*_1, p^0 et K^0_{12} :

$$D^*_1 \simeq 1{,}435.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \qquad p^0 = -104.10^{-5} \qquad \text{et} \qquad K^0_{12} \simeq 145.$$

Pour le même système et à la même température, nous avions déterminé par calorimétrie une valeur voisine de 120. Il semble donc que la méthode de calcul soit satisfaisante. Il n'en reste pas moins nécessaire de l'appliquer à d'autres systèmes afin de la généraliser.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) B. Brun, D. Peyre et J. Salvinien, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 341.
(2) I. M. Klotz et J. S. Franzen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3461.
(3) L. A. La Planche, H. B. Thompson et M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1482.
(4) Article à paraître.
(5) L. A. La Planche et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 337.
(6) A. Einstein, *Ann. der Phys.*, 17, 1905, p. 549.
(7) H. G. Hertz, *Ber. Bunsenges, Physik. Chem.*, 75, 1971, p. 183-216.
(8) M. Calas, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 1970.

Laboratoire des Interactions moléculaires,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivité de quelques diméthylnaphtalènes vis-à-vis des radicaux libres phénylés.* Note (*), de M. **Jean Rinaudo**, Mmes **Hélène Eustathopoulos** et **Jane-Marie Bonnier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La phénylation radicalaire de cinq diméthylnaphtalènes permet de déterminer la répartition des isomères phénylés pour chacun d'eux. La détermination expérimentale des constantes de vitesses partielles relatives s'effectue par phénylation compétitive des diméthylnaphtalènes et du naphtalène. Les résultats sont interprétés à l'aide des indices de valence libre et de la règle d'additivité.

Poursuivant l'étude de la réactivité radicalaire des hydrocarbures polybenzéniques substitués [1] nous nous sommes proposés d'étudier la phénylation de quelques diméthylnaphtalènes symétriques. La phénylation des diméthylnaphtalènes nous a permis de déterminer la répartition des isomères phénylés; la phénylation des diméthylnaphtalènes en compétition avec le naphtalène nous a donné la possibilité de mesurer les constantes de vitesse partielles des différents sommets rapportées au sommet correspondant du naphtalène (sommet α ou β). Nous avons comparé d'une part la réactivité radicalaire observée aux indices de valence libre, d'autre part les constantes de vitesse partielles expérimentales aux valeurs théoriques calculées par la relation qui les lie aux indices de valence libre [2]; les valeurs expérimentales sont comparées aussi à celles estimées en supposant les effets des substituants méthyle additifs et en utilisant les résultats relatifs à la phénylation des monométhylnaphtalènes [2].

TABLEAU I

Composé	Sommet	(%) iso-mères	${}^{a}_{\alpha}k$ ou ${}^{b}_{\beta}k$	K	Indices de valence libre
Diméthyl-2.3 naphtalène	1	63,3	2,19	1 33	0,4618
	5	28,6	1,00		0,4531
	6	8,1	0,93		0,4049
Diméthyl-2.6 naphtalène	1	60	2,64	1,68	0,4630
	3	11	1,60		0,4134
	4	29	1,27		0,4519
Diméthyl-2.7 naphtalène	1	63,2	–	–	0,4640
	3	9,3	–		0,4140
	4	27,5	–		0,4509
Diméthyl-1.4 naphtalène	2	32,8	2,20	0,78	0,4134
	5	51,2	1,04		0,4510
	6	16	1,08		0,4046
Diméthyl-1.5 naphtalène	2	32	2,36	0,86	0,4146
	3	15	1,12		0,4034
	4	53	1,18		0,4539

Résultats expérimentaux. — La source de radicaux libres phényle utilisée est la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle en solution à la concentration de 10^{-1} mole.l^{-1}. Le solvant choisi est le benzène. Une solution de 0,01 mole de peroxyde de benzoyle et 0,05 mole de diméthylnaphtalène (+ 0,05 mole de naphtalène dans le cas des phénylations compétitives) dans 100 ml de benzène anhydre et déthiophéné est

Tableau II

Valeurs expérimentales	Valeurs calculées à l'aide des indices de V. L	Valeurs estimées par additivité
2.19, CH_3, CH_3, 0.93, 1.00	2.34, CH_3, CH_3, 1.08, 1.10	2.30, CH_3, CH_3, 1.00, 1.20
2.64, CH_3, 1.60, H_3C, 1.27	2.59, CH_3, 2.26, H_3C, 0.99	2.30, CH_3, 2.30, H_3C, 1.20
CH_3, 2.20, 1.08, 1.04, CH_3	CH_3, 2.26, 1.05, 0.92, CH_3	CH_3, 2.30, 1.20, 1.00, CH_3
CH_3, 2.36, 1.12, 1.18, CH_3	CH_3, 2.50, 0.95, 1.18, CH_3	CH_3, 2.30, 1.20, 1.20, CH_3

agitée pendant 48 h à 75°C. Après refroidissement l'acide benzoïque est extrait par une solution saturée de carbonate acide de sodium; le solvant est évaporé et le résidu de la distillation est saponifié par 100 ml de soude 2 N pour éliminer les esters formés. Après avoir éliminé l'excès de composé aromatique de départ on procède à l'analyse du mélange des isomères phénylés par chromatographie en phase vapeur (colonne SE 52, isotherme : 205°C).

Chaque chromatogramme d'une phénylation simple présente trois pics, celui d'une phénylation compétitive 5. Certains isomères ont été identifiés en procédant à des injections de mélange de phénylation additionné d'un isomère de synthèse spécifique; les autres isomères ont été isolés par

chromatographie préparative et caractérisés d'après leurs spectres RMN et infrarouge.

Les résultats sont réunis dans le tableau I. Nous y avons fait figurer les répartitions des isomères, les constantes de vitesse partielles relatives ${}^{a}_{\alpha}k$ ou ${}^{b}_{\beta}k$, les constantes de vitesse globale K et les indices de valence libre.

DISCUSSION. — L'examen, d'une part, de la répartition des indices de valence libre et, d'autre part, de la réactivité radicalaire observée, permet de classer les différents sommets par ordre de réactivité décroissante, et de mettre en évidence l'accord entre les différents résultats puisque, dans le cas des hydrocarbures aromatiques, nous savons que plus l'indice de valence libre est grand, plus la réactivité est grande [2].

	Réactivité	
	expérimentale	théorique
Diméthyl-2.3 naphtalène.......	$1 > 5 > 6$	$1 > 5 > 6$
Diméthyl-2.6 naphtalène	$1 > 4 > 3$	$1 > 4 > 3$
Diméthyl-2.7 naphtalène.......	$1 > 4 > 3$	$1 > 4 > 3$
Diméthyl-1.4 naphtalène.......	$5 > 2 > 6$	$5 > 2 > 6$
Diméthyl-1.5 naphtalène.......	$4 > 2 > 3$	$4 > 2 > 3$

Sur le tableau II, nous comparons les constantes de vitesse partielles relatives à celles calculées à l'aide des indices de valence libre [2] et celles estimées en supposant un effet additif des deux substituants méthyle; en effet, nous avons montré que la réactivité des monométhylnaphtalènes est multipliée en moyenne par 2,3, 1 et 1,2 suivant la position en α, β ou γ par rapport au substituant méthyle [2].

Les résultats sont en bon accord excepté pour le sommet 3 du diméthyl-2.6 naphtalène. On peut en conclure que le principe d'additivité peut être considéré comme applicable à la phénylation radicalaire des diméthylnaphtalènes; ce fait a été observé en série pyridinique [3] ainsi qu'en série benzénique [4].

M. Maurice Gelus a effectué le calcul des indices de valence libre.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) J. RINAUDO, *Thèse d'État*, Grenoble, 1970, Réf. C. N. R. S. AO 4660.
(2) J. M. BONNIER, M. GELUS et J. RINAUDO, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1326.
(3) J. M. BONNIER, J. COURT et M. GELUS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 139.
(4) D. I. DAVIES, D. H. HEY et B. SUMMERS, *J. Chem. Soc.*, série C, 1971, p. 2681.

Laboratoire de Chimie générale,
Université Scientifique et Médicale,
de Grenoble,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la formulation des lois de vitesse de combustion des poudres composites en fonction de la pression.* Note (*) de M. **Michel-Louis Bernard**, présentée par M. Paul Laffitte.

A partir des résultats de la théorie de la combustion des propergols solides composites que nous avons proposée récemment, on montre comment on peut retrouver les différentes formes de lois empiriques de vitesses de combustion qui traduisent la sensibilité de la poudre à la pression.

Dans de récentes publications [(1) à (5)], nous avons proposé une théorie de la combustion des poudres composites basée sur la cinétique d'interface : solide → $(\text{gaz } 1)_{\text{ads}} + (\text{gaz } 2)_{\text{ads}}$ → produits, qui rend compte en particulier de la sensibilité des poudres à la pression. Il est intéressant de montrer

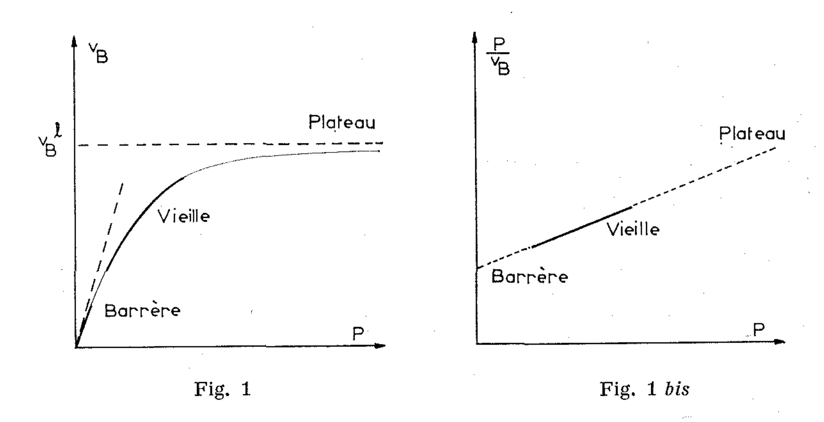


Fig. 1 Fig. 1 *bis*

comment cette théorie permet de prévoir les différentes formes de lois empiriques de combustion observées dans la pratique.

Première approximation. — La loi *parabolique* $v_B = k\,P^n$, où v_B est la vitesse de combustion, P la pression, k une constante et n un coefficient indépendant de la pression et de la température, appelée *loi de Vieille* ou de *Saint Robert*, est une loi apparente. Elle représente, dans un intervalle de pression restreint, une bonne approximation d'une loi de type homographique (*fig.* 1) :

$$v_B = \frac{a\,P}{1 + b\,P}, \tag{1}$$

a et *b* étant deux constantes, ainsi qu'on peut le montrer par la représentation transformée P/v_B, P (*fig.* 1 *bis*).

— Aux faibles pressions, la *Loi de Barrère*, $v_B = k\,P$, est celle en laquelle se résoud la loi générale (1) tandis que l'existence du *plateau* est prévisible à partir de cette même loi.

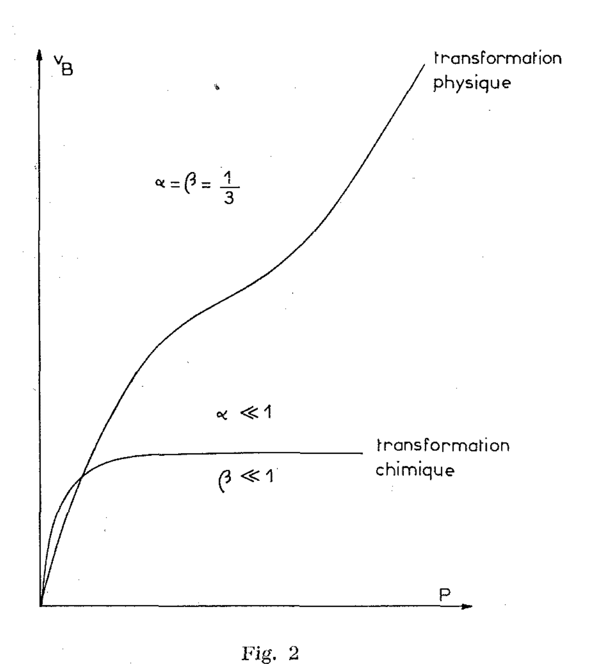


Fig. 2

Deuxième approximation. — Toutefois, quelle que soit la pression, la constante de vitesse de la réaction superficielle régulatrice de la vitesse de combustion ne peut être considérée comme indépendante de la pression, par suite de l'existence de l'équilibre monovariant qui s'établit dans la surface sous l'influence du transfert de chaleur provenant de la zone de flamme. La température de la surface T_S est alors reliée à la pression par la relation $\text{Log}\, P/P_0 = A - (B/T_S)$, P_0 étant une pression de référence, A et B deux constantes thermodynamiques associées à la transformation monovariante (dissociation de l'oxydant, changement de phase d'un des composants du propergol, oxydant ou liant).

L'équation (1), dans laquelle *a* et *b* sont explicités par rapport à la pression s'écrit alors :

$$(2) \qquad v_B = \frac{a_0\,P^{1+\alpha-\beta}}{1 + b_0\,P^{1-\beta}}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{E_S}{RB} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{E_a}{RB}.$$

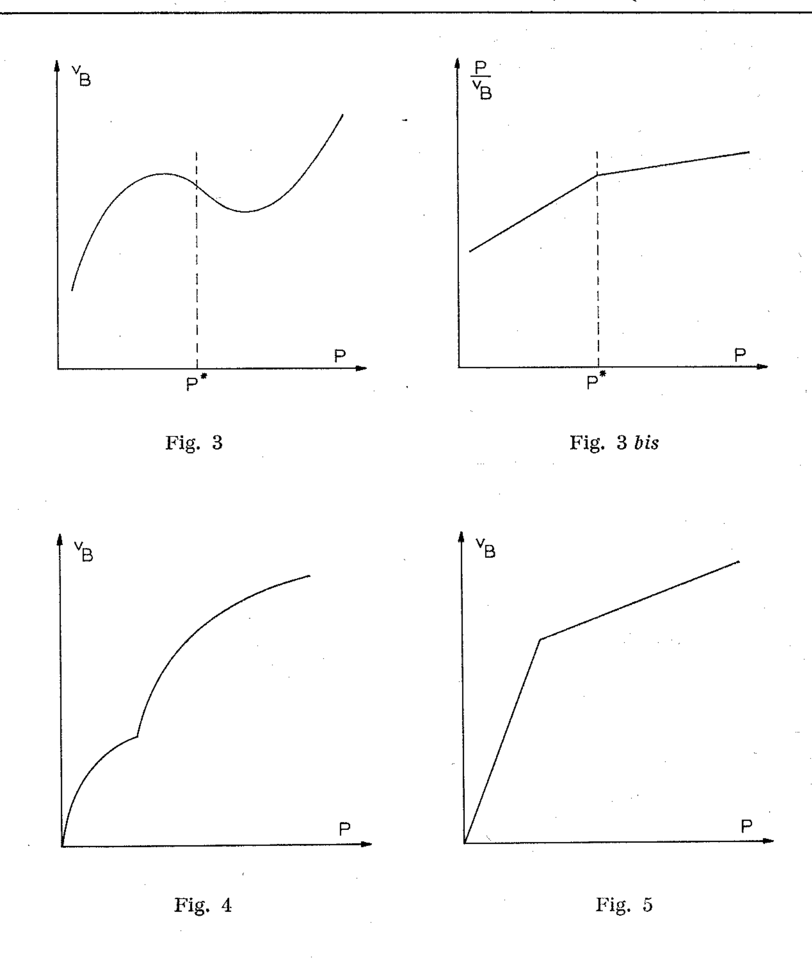


Fig. 3 Fig. 3 *bis*

Fig. 4 Fig. 5

R étant la constante des gaz parfaits, E_s l'énergie d'activation de la réaction superficielle, E_a l'énergie d'adsorption de l'espèce oxydante responsable de la réaction superficielle. Deux cas peuvent alors se produire :

— La transformation monovariante, dont la surface est le siège, est une transformation chimique, mettant en jeu une énergie élevée, par exemple une dissociation. Les inégalités $(E_s/R) \ll B$ et $(E_a/R) \ll B$ entraînent $\alpha \ll 1$ et $\beta \ll 1$. L'équation (2) se réduit à la forme homographique (1) (*fig.* 2).

— La transformation monovariante, dont la surface est le siège, est une transformation physique, mettant en jeu une énergie faible, par exemple une fusion ou une transformation allotropique; B sera, dans ce cas, du même ordre de grandeur que (E_s/R) et (E_a/R).

Dans le cas des propergols à base de perchlorate d'ammonium, si l'on pose $E_S = E_a = 2\,B/3$, il vient $\alpha = \beta = 1/3$, d'où

$$v_B = \frac{a_0\,P}{1 + b_0\,P^{\frac{2}{3}}},$$

qui peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{v_B} = \frac{1}{a_0\,P} + \frac{b_0}{a_0\,P^{\frac{1}{3}}} \qquad \textit{(formule de Summerfield).}$$

Dans ce cas, la loi de pression ne présentera pas de plateau, mais aura une *allure sigmoïde* (*fig.* 2).

On peut prévoir qu'un changement d'étape cinétique limitante, ou d'équilibre monovariant dans la surface sous l'influence de la pression se traduira par une *discontinuité* sur la courbe v_B (P). On pourra observer, par exemple, une courbe avec maximum suivi de minimum (*effet « mesa »*, *fig.* 3 et 3 *bis*). C'est le cas dans la combustion des propergols à base de perchlorate d'ammonium sous basse pression. On pourra également observer une courbe présentant un *point anguleux* (*fig.* 4 et 5). C'est le cas de la combustion du nitrate d'ammonium additionné de certains catalyseurs (*fig.* 5).

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) M. L. Bernard, J. L. Gustin et J. L. Martin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 720.

(2) M. L. Bernard, J. L. Gustin et J. L. Martin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2112.

(3) M. L. Bernard, J. L. Gustin et J. L. Martin, Réunion de la Société française de Physique (Colloques d'Évian, 24-29 mai 1971).

(4) M. L. Bernard, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1023.

(5) M. L. Bernard, J. L. Gustin et J. L. Martin, Réunion de la Section française du Combustion Institute, Lille, 9-10 septembre 1971.

Groupe de Recherches de Chimie physique de la Combustion,
E. R. A. n° 160 au C. N. R. S.,
Université de Poitiers,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.

CATALYSE. — *Propriétés des alumines platinées et chlorées. Étude de l'hydrogénation du benzène sur alumine platinée.* Note (*) de MM. **Robert Mutin**, **Jean-Marie Basset** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

L'activité par site de platine, dans la réaction d'hydrogénation du benzène sur Pt/Al_2O_3, a été trouvée constante, que le complexe dont est issu le platine soit H_2PtCl_6 ou $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$; elle est également indépendante du pourcentage de dispersion du métal, de la teneur en platine, de l'aire spécifique de l'alumine et de la teneur en chlore inhérente au dépôt de platine. La valeur obtenue est proche de celle observée par d'autres auteurs dans le cas d'un platine déposé sur silice. Le résultat confirme la classification de la réaction d'hydrogénation du benzène sur platine, parmi les « réactions faciles » au sens de Boudart.

Afin de déterminer le rôle de chacun des constituants d'un catalyseur de reforming [(1), (2)] (Al_2O_3, Pt, Cl), nous avons étudié l'activité catalytique, dans la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane, de trois séries de catalyseurs : alumines platinées A, B et C. Les alumines platinées A sont obtenues par imprégnation d'une alumine γ par le complexe du platine II, $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$, puis décomposition sous vide à 500°C. Après réduction ultérieure à 500°C sous hydrogène, les solides sont exempts de chlore. Rappelons que le complexe neutre précipite, au cours de l'imprégnation, sous forme de grosses fibres [(3), (4)], et sa décomposition sous vide consiste en une réaction d'oxydoréduction entre les groupes NO_2 et NH_3 avec formation d'azote et d'eau. Les alumines platinées B sont obtenues par imprégnation de la même alumine γ par le complexe H_2PtCl_6, puis réduction sous hydrogène à 500°C. Dans ce cas, le complexe acide du platine IV se chimisorbe (5) sur le support, et sa réduction ultérieure sous hydrogène provoque la formation d'acide chlorhydrique, partiellement adsorbé, qui modifie les propriétés acides de l'alumine (1). La teneur en chlore de ces échantillons est fonction de la teneur en platine (tableau). Le catalyseur C est une alumine platinée commerciale à 5 % de platine (« Matheson-Coleman »).

La dispersion du platine de ces différents catalyseurs a été déterminée par gravimétrie, au moyen de la titration O_2-H_2 [(6), (7), (8)].

La surface active du platine ainsi que la taille moyenne de particules, peuvent être déduites de nos mesures de chimisorption si l'on fait appel aux trois hypothèses suivantes :

1° Les faces 100 et 110 sont les seules exposées, et leurs surfaces respectives sont égales (9) (l'encombrement de l'atome de platine est alors de 8,9 Å^2).

2° Les particules de platine sont sphériques (d'où l'on déduit le diamètre moyen des particules d, égal à $6/\rho A$, ρ étant la masse volumique du platine et A l'aire active.)

TABLEAU

Caractéristiques physicochimiques des catalyseurs

Série	A	B	C	D	E	F
A ex $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$	0,25	< 0,03	330	39	0,27	26
	0,50	»	»	31,5	0,44	32
	1	»	»	24,2	0,67	42
	2	»	»	18,2	1	56
	3	»	»	14,5	1,20	70
	4	»	»	12,1	1,33	84
B ex H_2PtCl_6	0,25	0,1	330	59	0,41	17
	0,50	0,13	»	61	0,84	16,5
	1	0,25	»	67	1,85	15
	2	—0,32	»	65	3,60	15,5
	3	0,40	»	67	5,50	15
	4	0,50	»	47	5,20	22
C	5	< 0,03	105	17,8	2,50	57

A : Teneur en Pt (%).
B : Teneur en chlore (10^{-3} ion -g Cl^-/g).
C : Surface spécifique du support (m^2/g).
D : Dispersion du platine (%).
E : Aire métallique (m^2/g de cat.).
F : Taille moyenne des particules (Å).

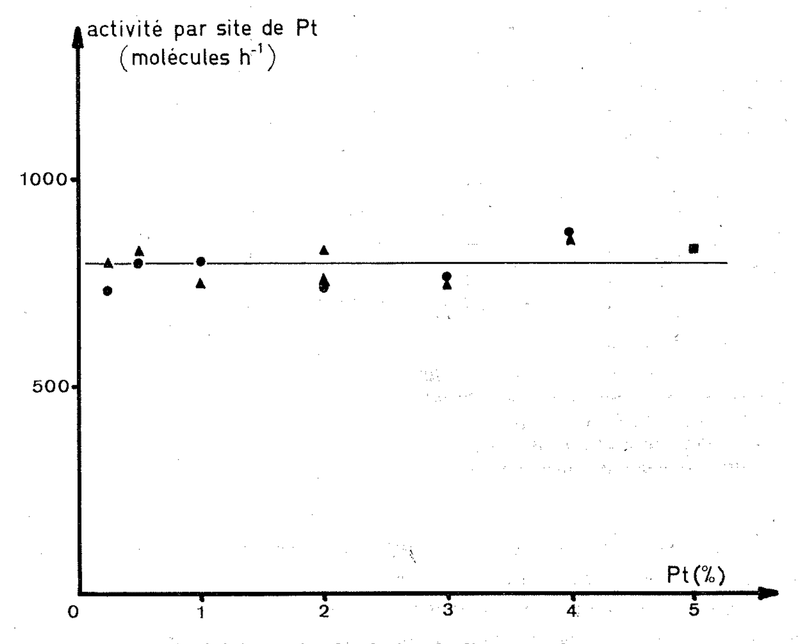
3° La distribution des tailles de particules est relativement homogène. Nous devons remarquer que la détermination des surfaces métalliques et des tailles de particules, à partir des résultats de chimisorption, fait appel aux hypothèses restrictives citées plus haut, et qui ne sont probablement pas vérifiées pour toutes les séries de catalyseurs étudiés. De ce fait, nous avons dans ce qui suit, rapporté les vitesses de réaction non pas à l'aire métallique, mais au nombre de sites de platine déterminé par chimisorption. Cette activité par sites de platine, appelée aussi « turnover number » ([10]) présente un caractère tout à fait général, et elle est susceptible d'être comparée d'une façon absolue entre les auteurs pourvu que la même méthode de chimisorption soit utilisée.

Le test catalytique a été effectué selon le mode opératoire suivant : 50 mg d'échantillon sont traités à 500°C pendant 16 h sous sourant d'azote, puis à 400°C pendant 3 h sous courant d'hydrogène. L'activité est alors mesurée à 50° C, sous une pression d'hydrogène de 704 Torr et une pression de benzène de 56 Torr. Dans ces conditions, l'ordre de la réaction est nul par rapport au benzène.

Les résultats, concernant les caractéristiques physicochimiques des différents catalyseurs, sont représentés dans le tableau. Il est intéressant de remarquer que, pour les catalyseurs de la série A, le pourcentage de

dispersion du platine décroît lorsque la teneur en platine augmente, alors que pour ceux de la série B, il varie peu avec la teneur métallique et sa valeur se situe aux environs de 60 %.

A 50°C, l'activité hydrogénante par site de platine, représentée sur la figure est égale à 800 $\pm$ 50 molécules de benzène par heure. Ce nombre est constant, que le complexe dont est issu le platine soit H_2PtCl_6 ou



Activité par site de platine de divers catalyseurs.
▲ Pt issu de Pt $(NO_2)_2$ $(NH_3)_2$;
● Pt issu de H_2PtCl_6;
■ Catalyseur commercial.

Pt $(NO_2)_2$ $(NH_3)_2$; il ne dépend pas du pourcentage de dispersion du métal (12 à 67 %), de la taille moyenne des particules déduite des mesures de chimisorption (15 à 90 Å), de la teneur pondérale en platine (0,25 à 5 %), de l'aire spécifique de l'alumine (105 et 330 m²/g) et de la teneur en chlore de ce support inhérente au dépôt du platine (0 à $0{,}5.10^{-3}$ ion-g Cl^-/g). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle recalculée à 50°C, et déduite des résultats de Dorling et Moss ([11]) dans le cas d'un platine déposé sur silice (à 2 % de Pt) : 520 molécules de benzène par heure. Il est intéressant de remarquer que les variations dans les propriétés chimiques de la surface du support et notamment dans les teneurs en chlore, résultant de l'imprégnation par deux complexes différents du platine, ne se traduisent pas par une modification de l'activité hydrogénante du métal.

La constance de l'activité par site de platine dans l'hydrogénation du benzène a été déjà observée pour des tailles variables de particules de platine et pour des supports d'acidité différente tels que SiO_2, SiO_2-Al_2O_3, SiO-MgO et Al_2O_3 [(11), (12), (13)]. Nous avons donc apporté une preuve supplémentaire de cette constance de l'activité par site de platine.

En conclusion, ces résultats semblent aller à l'encontre de la théorie selon laquelle les accidents structuraux du métal (dislocation, arêtes, etc) seraient responsables de son activité catalytique ; en effet le nombre de tels défauts doit être fonction des conditions d'élaboration du catalyseur. Ces résultats sont par contre en bon accord avec les hypothèses formulées par Boudart (14) en ce qui concerne les réactions dites faciles, c'est-à-dire insensibles à la structure du catalyseur et pour lesquelles l'activité de ce dernier est indépendante de son mode de préparation. L'hydrogénation du benzène sur platine semble donc bien faire partie de ce groupe de réactions.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) J. M. Basset, C. Naccache, M. V. Mathieu et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1522.

(2) J. M. Basset, F. Figueras, M. V. Mathieu et M. Prettre, *J. Catalysis*, 16, 1970, p. 53.

(3) R. Mutin, J. Basset, M. Primet, M. V. Mathieu et M. Prettre, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 1101.

(4) G. Dalmai-Imelik et C. Leclercq, *VIIe Congrès international de Microscopie électronique*, Grenoble, 2, 1970, p. 359.

(5) J. M. Vergnaud, B. Rey-Coquais, B. Buathier et R. Neybon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2194.

(6) H. L. Gruber, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 48.

(7) J. E. Benson et M. Boudart, *J. Catalysis*, 4, 1965, p. 705.

(8) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1035.

(9) L. Spenadel et M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 204.

(10) M. Boudart, *Adv. in Catalysis*, 18, 1969, p. 153.

(11) T. A. Dorling et R. L. Moss, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 111.

(12) M. M. Zasdman, V. A. Dzisko, A. P. Karnauknov, N. P. Krasilenko, N. G. Koroleva et G. P. Vishnsakova, *Kin. and Catalysis*, 9, 1968, p. 709.

(13) P. C. Aben J. C. Platteeuw et B. Stouthamer, *4th International Congress on Catalysis*, Moscou, 1968, preprint 31.

(14) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. Girvin et C. Harkins, *J. Catalysis*, 6, 1966, p. 92.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la tension normale du système* Rh/Rh^{3+} *en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Jean Amosse**, **Marcel Rubaud** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La tension normale du système Rh/Rh^{3+} a été déterminée en mesurant les tensions d'équilibre d'une électrode de rhodium, à 25°C, dans des solutions perchloriques de pH 5, dont la concentration en ions Rh^{3+} est suffisamment faible pour que l'application de l'expression limite de Debye soit justifiée. La valeur obtenue, $e^0 = 0{,}758 \pm 0{,}002$ V, confirme l'ordre de grandeur prévu.

Les mesures de tension d'équilibre du rhodium en présence de l'ion Rh^{3+} publiées par différents auteurs [(1), (2)] ont été réalisées, soit dans des solutions de perchlorate acides, soit dans des solutions chlorhydriques renfermant des complexes du métal; elles n'ont donc pas permis la détermination de la tension normale de la réaction $Rh^{3+} + 3\,e \rightleftharpoons Rh$.

Nous avons pu effectuer cette détermination en utilisant des solutions de perchlorate de rhodium de faible acidité (pH 5).

Nous avons employé la méthode de Shukla (3) pour la préparation de la solution mère de perchlorate de rhodium titrant $2{,}163.10^{-2}$ ions-g.l^{-1}. Les opérations de précipitation, par la soude, de l'hydroxyde de rhodium à partir du chlorure, lavage du précipité par centrifugation et dissolution de ce précipité dans l'acide perchlorique dilué, ont été répétées dix fois, afin d'éliminer les traces d'ions chlorure susceptibles de donner des ions chlororhodate.

On obtient finalement une solution de perchlorate de rhodium (III) dont le pH est égal à 5; dans ces conditions, la concentration en ions H^+ est faible vis-à-vis de celle en ions Rh^{3+}.

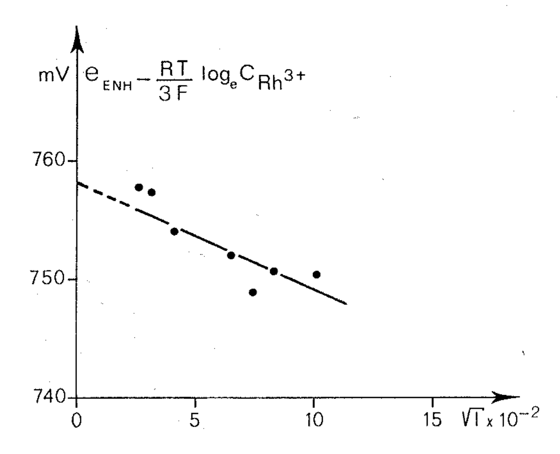
La cellule de mesure, en verre « pyrex » et étanche, est balayée par un courant d'argon purifié. L'électrode est constituée d'une spire ($\varnothing = 10$ mm) de fil ($\varnothing = 0{,}25$ mm) de rhodium pur qui subit un décapage (4) (HF puis H_2SO_4 à 100°C) puis une dépassivation, (HCl à 100°C) avant rinçage à l'eau tridistillée.

L'élément de référence est une électrode au calomel en solution saturée, placée dans un bac contenant de l'acétate de lithium 10 N. La jonction électrique est assurée par un pont au perchlorate de sodium 1 N qui introduit une tension de jonction sensiblement négligeable, en raison des mobilités très proches des ions ClO_4^- et Na^+ (5) et de la concentration élevée de ces derniers vis-à-vis de celle des ions présents dans l'électrolyte.

Ces mesures sont effectuées à la température de 25°C, maintenue constante à $\pm$ 0,1°C au moyen d'un ultrathermostat, pour des solutions de pH 5, dont la concentration en ions Rh^{3+} est comprise entre $1{,}08.10^{-4}$ et $17{,}02.10^{-4}$ ions-g.l^{-1}.

L'absence de variation de la tension mesurée avec l'agitation de la solution, exclut la présence d'une tension mixte à l'électrode de travail dans les conditions expérimentales utilisées (pH 5).

On peut déterminer la valeur de la tension normale e^0 à partir de ces données expérimentales en utilisant la méthode de Lewis.



Le coefficient d'activité γ peut se calculer en fonction de la force ionique I par l'expression limite de Debye; à 25°C :

$$\log_{10}\gamma = -0,5065\, z^2 \sqrt{I}, \qquad I = \frac{1}{2}\sum_i C_i z_i^2.$$

Le domaine de concentration que nous avons utilisé est tel que la force ionique, sauf pour la dernière valeur, reste inférieure à 10^{-2}. Dans ce cas, la représentation des variations de la différence

$$e_{ENH} - \frac{RT}{3F}\log_e C_{Rh^{3+}} = e^0 - 0,0898\sqrt{I}$$

est une droite, dont l'extrapolation à $\sqrt{I} = 0$ est rigoureuse, et donne la valeur e^0 de la tension normale.

Dans le tableau, nous avons reporté, pour chaque valeur expérimentale de la tension, les valeurs des différents paramètres précités. La droite

$C_{Rh^{3+}}$ (ions-g.l^{-1})	e_{ENH} (mV)	$e_{ENH} - \frac{RT}{3F}\log_e C_{Rh^{3+}}$	$\sqrt{I}$
$1,08.10^{-4}$	679,5	757,8	$2,56.10^{-2}$
1,59 »	682,5	757,4	3,10 »
2,73 »	683,5	753,9	4,06 »
6,84 »	689,5	751,9	6,41 »
9,16 »	689	748,9	7,42 »
11,45 »	692,5	750,6	8,29 »
17,02 »	696	750,6	10,1 »

obtenue, tracée sur la figure, possède une pente correspondant à la valeur théorique. L'extrapolation à $\sqrt{I} = 0$ conduit à une valeur de la tension normale du couple Rh/Rh^{3+} $e^0 = 0{,}758 \pm 0{,}002$ V. L'erreur sur la valeur de la concentration est négligeable. Seule subsiste l'erreur de mesure imputable à l'appareillage électronique ($\pm$ 1 mV) et à la reproductibilité de l'électrode de référence.

La valeur proposée confirme l'ordre de grandeur déterminé à partir des données thermodynamiques, $e^0 = 0{,}8$ V ([6]).

(*) Séance du 29 novembre 1971.

([1]) V. E. Kratz, *Dissert. Darmstadt. T. H.*, 39, 1929.
([2]) G. Grube et E. Kesting, *Z. Elektrochem.*, 39, 1933, p. 948.
([3]) S. K. Shukla, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1383.
([4]) D. G. Foulke, *Plating*, 51, 1964, p. 685.
([5]) R. Parsons, *Handbook of Electrochemical constants*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
([6]) R. N. Golkberg et L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, 68, 1968, p. 229.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38-Saint-Martin-d'Hères,
Isère.

ÉLECTROCHIMIE. — *Diagramme d'équilibre potentiel*-pH *du magnésium : calcul thermodynamique des équilibres faisant intervenir les hydrures de magnésium.* Note (*) de M. **Georges Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul thermodynamique des équilibres entre les hydrures de magnésium, le magnésium, son hydroxyde et l'ion magnésique est effectué dans le cas où ces équilibres mettent en jeu l'ion hydrogène ou l'hydrogène moléculaire afin de compléter le diagramme potentiel-pH du magnésium.

Au cours d'une étude sur les phénomènes se produisant à l'anode de magnésium en solutions aqueuses concentrées, nous avons été conduit à supposer l'existence d'un intermédiaire hydrure de magnésium dont la présence permettrait d'expliquer les observations expérimentales ([1]). Nous avons donc été amené à comparer nos résultats avec le diagramme potentiel-pH du système magnésium-eau. Malheureusement celui-ci, tel qu'il avait été établi par Pourbaix ([2]), ne fait intervenir aucun composé hydrogéné du magnésium; en effet, à l'époque où le travail avait été réalisé on ne possédait aucune donnée thermodynamique sur les différents hydrures. Cette lacune a été comblée depuis ([3]) et l'ensemble des données ainsi réunies permet de reprendre le calcul thermodynamique du diagramme potentiel-pH.

Nous avons considéré les composés suivants pour lesquels nous disposons des données thermodynamiques nécessaires au calcul.

	État physique	Nombre d'oxydations du magnésium	μ_0 (kcal/mole)	Dénomination	Références
Mg.........	Solide	0	0,0	Magnésium	([2]), ([4])
MgH_2.......	»	—2	— 8,17	Dihydrure	([3])
MgO.......	»	+2	—136,13	Oxyde anhydre	([2]), ([4])
$Mg(OH)_2$...	»	+2	—199,27	Hydroxyde	([2]), ([4])
MgH.......	Gaz	—1	+ 34	Monohydrure	([3])
Mg^{+2}.......	Dissous	+2	—108,99	ion magnésium	([2]), ([4])
H_2O........	Liquide	–	— 56,7	Eau	([2]), ([4])
H_2.........	Gaz	–	0,0	Hydrogène	([2]), ([4])
H^+.........	Dissous	–	0,0	Ion hydrogène	([2]), ([4])
H^-.........	»	–	+ 51,9	» hydrure	([2]), ([4])
OH^-.......	»	–	— 37,7	» hydroxyle	([2]), ([4])

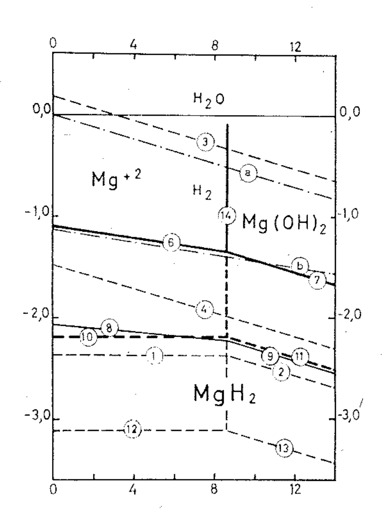
Nous considérons les réactions d'équilibre suivantes qui pourraient intervenir dans le système :

	Réaction	E_0 (V)	$\frac{dE}{dpH}$ (volt par unité)
	Système de l'eau		
(a)	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,0	—0,0590
	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	—0,826	
(b)	$H^- = H^+ + 2e^-$	—1,125	—0,0295
	$H^- + H_2O = OH^- + 2H^+ + 2e^-$		
	Système magnésium-eau.		
(1)	$Mg = Mg^{+2} + 2e^-$	—2,363	0,0
(2)	$Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e^-$	—2,69	—0,0590
(3)	$Mg + 2H^+ + 2e^- = MgH_2$	+0,174	—0,0590
	$Mg + 2H_2O + 2e^- = MgH_2 + 2OH^-$	—0,652	
(4)	$Mg + H^+ + e^- = MgH$	—1,478	—0,0590
	$Mg + H_2O + e^- = MgH + OH^-$	—2,304	
(5)	$MgH_2 = MgH + H^+ + e^-$	+1,832	—0,0590
	$MgH_2 + OH^- = MgH + H_2O + e^-$	+1,004	
	Équilibres hydrures/H^+ :		
(6)	$MgH_2 = Mg^{+2} + 2H^+ + 4e^-$	—1,100	—0,0295
(7)	$MgH_2 + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2H^+ + 4e^-$	—1,258	—0,0590
	$E_7 = -0,845 - 0,0590$ pH		$[(Mg^{+2}) = 1]$
(8)	$MgH = Mg^{+2} + H^+ + 3e^-$	—2,06	—0,0197
(9)	$MgH + 2OH^- = Mg(OH)_2 + H^+ + 3e^-$	—2,18	—0,0590
	$E_9 = -1,71 - 0,0590$ pH		$[(Mg^{+2}) = 1]$
	Équilibres hydrures /H_2 :		
(10)	$MgH_2 = Mg^{+2} + H_2 + 2e^-$	—2,19	0,0
(11)	$MgH_2 + 2OH^- = Mg(OH)_2 + H_2 + 2e^-$	—2,515	—0,0590
(12)	$2MgH = 2Mg^{+2} + H_2 + 4e^-$	—3,109	0,0
(13)	$2MgH + 4OH^- = 2Mg(OH)_2 + H_2 + 4e^-$	—3,434	—0,0590
(14)	$Mg^{+2} + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+$	–	–
	Log $(Mg^{+2}) = 16,95 - 2$ pH		

Ainsi qu'il apparaît sur le tableau précédent, nous avons admis en ce qui concerne les hydrures, la possibilité d'équilibre, soit avec les ions hydrogène H^+, soit avec les molécules H_2 dissoutes, car aucune donnée expérimentale actuelle ne permet de choisir avec certitude entre ces deux possibilités. L'ensemble de ces équilibres est représenté sur la figure, et pour conserver une certaine clarté graphique, nous avons représenté seule-

ment les équilibres pour les valeurs des concentrations : $(Mg^{+2}) = 1$, $(H^-) = 1$. Ces restrictions concernent les équilibres (1), (6), (8), (10), (12) et (*b*).

L'ensemble de ces données nous amène aux conclusions suivantes : Le magnésium métal dont les domaines de stabilité thermodynamique par rapport aux hydrures [équilibres (3) et (4)] et aux composés oxydés [équilibres (1) et (2)] n'ont aucun point commun, ne possède, en présence d'eau, aucun domaine de stabilité quel que soient les conditions de pH



et de potentiel qu'on lui impose. La même conclusion sera obtenue pour le monohydrure MgH en considérant ses équilibres avec le dihydrure [équilibre (5)] et les composés oxydés [équilibres (8) et (9)] ou le métal [équilibre (4)].

Nous sommes donc conduit à conclure que les seuls composés pouvant théoriquement être stables en présence d'eau sont les suivants : MgH_2, $Mg(OH)_2$, Mg^{+2}. La figure a été présentée en tenant compte de ces conclusions, les lignes en traits épais représentant les équilibres entre les composés théoriquement stables, traits continus en présence des ions H^+, traits discontinus en présence d'hydrogène moléculaire, et les lignes en traits fins représentant tous les autres équilibres. Il faut toutefois remarquer que la réaction d'hydrolyse chimique du dihydrure :

$$MgH_2 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,H_2$$

à une énergie libre de — 77,7 kcal/mole, ce qui, compte tenu de la faible solubilité de $Mg(OH)_2$, conduira à des teneurs limites en dihydrures dissous à l'état moléculaire extrêmement faible.

Une confrontation du diagramme théorique ainsi obtenue, avec les résultats, tirés de mesures expérimentales des potentiels d'équilibre d'une électrode de magnésium dans des solutions aqueuses, devrait permettre de déterminer lesquelles des équilibres thermodynamiquement possibles existent réellement.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) G. G. PERRAULT, *J. Electro. Anal. Chem.*, 27, 1970, p. 47.
(2) M. POURBAIX, *Atlas d'équilibre électrochimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 139.
(3) J. F. STAMPER, C. E. HOLLEY Jr et J. F. SUTTLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3504; W. M. MUELLER, *Metal Hydrides*, Academic Press, 1968.
(4) LATIMER, *Oxidation potentiel*, Prentice Hall Inc., 1964, p. 316.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une anomalie de certaines courbes voltampérométriques inhérente à l'emploi des milieux aprotiques non tamponnés.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Denis Serve**, transmise par M. Louis Néel.

La di-*p*-anisylamine, son dérivé N-méthylé et la tri-*p*-anisylamine en solution dans l'acétonitrile Et_4NClO_4 10^{-1} M fournissent sur l'électrode tournante de platine poli une courbe voltampérométrique présentant une anomalie qui est interprétée et dont le caractère de généralité est souligné.

On considère généralement que l'utilisation des milieux non aqueux dans l'étude des propriétés électrochimiques des composés organiques permet de mettre en évidence sans ambiguïté leurs diverses étapes d'oxydation successives, les espèces qui en sont issues étant fréquemment inertes vis-à-vis de ces milieux. De fait, si l'on s'en tient à l'échelle de temps correspondant au tracé des courbes voltampérométriques, divers composés donnent effectivement deux vagues monoélectroniques successives qui correspondent à la formation du radical cation et du dication. En outre, quelques composés aromatiques azotés tels que la N, N, N', N' - tétraphénylparaphénylènediamine [1] et diverses diaryl - 5.10 dihydro-5.10 phénazines [2] au sein de l'acétonitrile, fournissent après électrolyse des solutions du radical cation ou du dication stables pendant plusieurs heures.

Par contre, un très grand nombre de composés qui comportent pourtant une structure conjuguée donnent une second vague anormale après une première vague caractéristique d'un transfert monoélectronique réversible. Il arrive, en particulier, que le courant limite $(i_l)_2$ de cette seconde vague soit inférieur à celui, $(i_l)_1$, de la première vague.

Ce dernier type d'anomalie peut avoir diverses origines [3]. Nous nous limiterons ici à expliciter un exemple dans lequel le courant limite de la seconde vague voit sa valeur diminuée en raison d'une consommation partielle du composé initial par sa réaction avec une espèce X issue elle-même de la dégradation du dication selon le schéma suivant dans lequel le radical cation est stable, contrairement au dication, et X, Y et Z sont des composés non oxydables dans le domaine de potentiel considéré :

$$\begin{aligned} A &\overset{-e}{\rightleftharpoons} A^{\cdot +} \overset{-e}{\rightleftharpoons} A^{++}, \\ A^{++} &\rightarrow X + Y, \\ A + X &\rightarrow Z. \end{aligned}$$

Ce mécanisme réactionnel correspond exactement au cas de l'oxydation de la di-*p*-anisylamine (DPAA) 10^{-3} M dans l'acétonitrile Et_4NClO_4 10^{-1} M sur platine poli [4]. Le dérivé N-méthylé de cette amine (Me—DPAA)

TABLEAU

Caractéristiques des courbes voltampérométriques de quelques amines méthoxylées et des aminophénols correspondants.

Électrode tournante à disque de platine poli (600 t.mn^{-1}). Acétonitrile Et_4NClO_4 10^{-1} M environ 5.10^{-3} M en eau. Électrode de comparaison : Ag/Ag^+ 10^{-2} M.

		DPAA	Me-DPAA	TPAA
Amine	$E_{1/2}$	0,295 0,85	0,285 0,88	0,245 0,88
	$\frac{(i_l)_2}{(i_l)_1}$	0,35	0,09 (*)	0,96
Aminophénol	$E_{1/2}$	0,24 0,40	0,23 0,49	0,22 0,56
	$\frac{(i_l)_2}{(i_l)_1}$	0,04 (*)	0,0 (*)	0,85

(*) Aux faibles vitesses de balayage ($v = 2$ V.mn^{-1}), les enregistrements de voltamétrie cyclique présentent deux pics anodiques successifs et le rapport $(i_p)_2/(i_p)_1$ est plus élevé que le rapport $(i_l)_2/(i_l)_1$ correspondant.

et la tri-*p*-anisylamine (TPAA) donnent lieu, qualitativement, aux mêmes anomalies (*voir* tableau). Celles-ci ne sont donc pas liées à la présence d'un groupe —NH—. Elles doivent, en fait, être attribuées à la réaction d'hydrolyse de l'un des groupes méthoxyle du dication selon une réaction qui a déjà été envisagée par Adams [5], à propos de l'oxydation de *p*-anisidines en milieu hydroorganique acide et par Nelson [6], à propos de l'oxydation de la N, N-diméthyl *p*-anisidine au sein de l'acétonitrile neutre non tamponné. Mais tandis que le premier de ces auteurs observe une première vague qui correspond directement à l'échange de deux électrons et que le second n'interprète pas l'anomalie de ses courbes voltampérométriques, il est possible ici de démontrer que la faible valeur de $(i_l)_2$ traduit effectivement une protonation de la DPAA résultant des réactions suivantes :

$$(1)\qquad DPAA \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} DPAA^{\cdot+} \overset{-e}{\rightleftharpoons} DPAA^{++},$$

$$(2)\qquad DPAA^{++} \overset{H_2O}{\longrightarrow} CH_3OC_6H_4{-}\overset{+}{N}H{=}C_6H_4{=}O + CH_3OH + H^+,$$

$$(3)\qquad DPAA + H^+ \rightleftharpoons DPAAH^+.$$

La cinétique de déprotonation du cation $DPAAH^+$ étant lente dans l'acétonitrile [7]. elle confère un caractère cinétique à la courbe voltampérométrique dès que le potentiel de l'électrode est suffisamment élevé pour que se forme le dication $DPAA^{++}$.

Il faut noter, en premier lieu, que les solutions du radical cation $DPAA^{\cdot+}$, qui peuvent être obtenues par oxydation de l'amine au potentiel contrôlé de 0,50 V et qui sont relativement stables [4], surtout si on les prépare à 0°C, fournissent une courbe voltampérométrique formée de deux vagues normales. L'anomalie de la courbe de la solution initiale est donc spécifique

de l'oxydation de l'amine. Les protons libérés par l'hydrolyse du dication *n'ont en effet aucune raison* de se fixer sur le radical cation trop peu basique.

Le caractère cinétique de la seconde vague de l'amine et l'intervention de l'eau dans les étapes cinétiquement déterminantes sont confirmés par les variations du rapport $(i_l)_2/\omega^{1/2}$ avec ω pour diverses concentrations d'eau ([8]). Aux faibles concentrations (environ 5.10^{-3} M), on observe une croissance de ce rapport avec ω entre 600 et 8 000 t.mn^{-1} qui résulte du fait que, aux vitesses de rotations élevées, la valeur de $(i_l)_2$ est moins influencée par la réaction (2). A l'inverse, aux concentrations en eau de l'ordre de 10^{-2} à 2.10^{-1} M, le rapport $(i_l)_2/\omega^{1/2}$ décroît lorsque ω augmente dans la même gamme de vitesse. La valeur de $(i_l)_2$ est alors déterminée par l'influence de l'eau sur la cinétique de déprotonation de l'espèce $DPAAH^+$ et, d'ailleurs, le rapport $(i_l)_2/(i_l)_1$ est voisin de l'unité aux faibles vitesses de rotation. A ces fortes concentrations en eau, on observe également une variation linéaire du second potentiel de demi-vague de 40 mV par unité de logarithme de ω, ce qui permet d'estimer ([9]) que la constante de vitesse de la réaction (2), qui est alors seule déterminante, est de l'ordre de 10^4 s^{-1}. C'est la valeur élevée de cette constante et la lenteur de la déprotonation du cation $DPAAH^+$ qui expliquent l'existence même de l'anomalie de la seconde vague.

La nature complexe de la seconde étape d'oxydation est également démontrée à l'aide de la voltamétrie cyclique. Alors qu'un enregistrement limité à la première étape (balayage entre — 0,2 et 0,50 V, $v = 2$ V.mm^{-1}) a les caractéristiques d'un transfert monoélectronique réversible et rapide ([10]), un balayage étendu jusqu'à 1,0 V montre que le second transfert est irréversible et l'on note alors l'apparition de deux nouveaux couples redox qui sont ceux du *p*-anisidinophénol (tableau). D'ailleurs, une électrolyse effectuée au potentiel contrôlé de 1,1 V qui correspond à la seconde étape de l'oxydation fournit, après la consommation de 2 F/mole de DPAA, une solution dont le spectre d'absorption est identique à celui de la quinone imine obtenue par oxydation de ce même aminophénol ([11]) à 0,80 V.

A l'issue de ces deux oxydations, la quinone imine se trouve sous sa forme protonée ($\lambda_{max} = 227$, 272 et 492 nm) ainsi que le montre l'évolution du spectre d'absorption au cours de la neutralisation de la solution par une base telle que la lutidine-2.6 qui conduit à la forme neutre ($\lambda_{max} = 312$ et 487 nm). Mais, à l'opposé de ce qui est observé en milieu hydroorganique ([5]), la quinone imine est stable dans le milieu que nous utilisons.

En conclusion, il apparaît que ce type d'anomalie des courbes voltampérométriques, qui a la particularité de s'observer sur la courbe du produit initial mais non pas sur la courbe du radical cation issu du premier transfert électronique, traduit la réactivité du dication vis-à-vis de l'eau

résiduelle dont la concentration, si elle est suffisante pour hydrolyser ce dication, n'en est pas moins trop faible pour permettre des réactions de déprotonation rapide ([12]). Notons que les dications des amines considérées qui ne peuvent pas être observées dans de tels milieux en raison de leur hydrolyse, sont au contraire aisément obtenus dans des mélanges formés d'acides de Lewis et de nitrométhane ou de chlorure de méthylène ([1]).

(*) Séance du 29 novembre 1971.

([1]) G. Cauquis et D. Serve, (à paraître).

([2]) G. Cauquis, H. Delhomme et D. Serve, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4113.

([3]) *Voir*, par exemple, en oxydation, C. P. Andrieux et J.-M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 1970, p. 339 et, en réduction, G. Capobianco, G. Farnia et F. Torzo, *Ricerca Scientifica*, 38, 1968, p. 842.

([4]) *Voir* les phénomènes correspondant à la première étape, monoélectronique, de l'oxydation de la DPAA dans G. Cauquis et D. Serve, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 17 et réf. ([2]).

([5]) D. W. Leedy et R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1646.

([6]) R. Hand, M. Melicharek, D. I. Scoggin, R. Stotz, A. K. Carpentier et R. F. Nelson, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 842.

([7]) *Voir* un autre exemple de l'influence de la cinétique de déprotonation sur la courbe voltampérométrique à propos de l'oxydation de l'hydroxy-4 diphénylamine dans G. Cauquis et D. Serve, *J. Electroanal. Chem.* (à paraître).

([8]) Le rapport $(i_l)_1/\omega^{1/2}$ est indépendant de ω pour des concentrations en eau inférieures à 2.10^{-1} M.

([9]) R. H. Philp, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 27, 1970, p. 369. Comme dans le cas de l'exemple choisi par cet auteur, il ne semble pas que l'irréversibilité du second transfert de charge soit à l'origine de cette variation du second potentiel de demi-vague avec ω.

([10]) *Voir*, par exemple, R. N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, chap. 5.

([11]) Préparé selon P. M. Bugaï [*Trudy Kharkov Politekh. inst.*, 4, 1954, p. 99; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, 7184[a]] par H. Delhomme qui en a également étudié l'oxydation.

([12]) Une anomalie apparentée de la courbe voltampérométrique, qui est également liée au caractère basique de la substance oxydable, s'observe dans le cas des *p*-aminophénols (tableau).

Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Cedex 85,
38-*Grenoble, Isère.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Calcul du temps de rétention du gaz vecteur lorsqu'il forme une solution avec le solvant.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Philippe Massal** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le temps de rétention du gaz vecteur a été déterminé lorsqu'il forme une solution avec le solvant. Deux cas ont été considérés : le gaz vecteur se dissout en obéissant à la loi de Henry; la quantité de gaz vecteur dissoute croit de façon linéaire avec la pression. Les équations obtenues permettent de calculer la différence des temps de rétention du gaz vecteur réel formant une solution et du gaz vecteur idéal ne formant pas de solution.

Si l'on appelle gaz vecteur idéal un gaz vecteur ne formant pas de solution avec le solvant, et gaz vecteur réel un gaz vecteur formant une solution, il est possible de définir un facteur de correction f tel que

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{G.V. réel}} = f\, U_{\text{G.V. idéal}}, \tag{1}$$

$(dx/dt)_{\text{G.V. réel}}$ étant la vitesse de propagation du gaz vecteur réel;
$U_{\text{G.V. idéal}}$ étant la vitesse de propagation du gaz vecteur idéal.

Tout comme le facteur de rétention R_f, caractérisant un soluté, f peut aussi être défini par le rapport

$$f = \left(\frac{dx}{dV}\right)_{\text{G.V. réel}} \left(\frac{dx}{dV}\right)^{-1}_{\text{G.V. idéal}}, \tag{2}$$

dV étant le volume de gaz vecteur nécessaire pour faire avancer dans la colonne une molécule de gaz vecteur de la longueur dx.

En appliquant le principe de la conservation de la matière au gaz vecteur idéal et gaz vecteur réel, on obtient évidemment

$$\left(\frac{dx}{dV}\right)_{\text{G.V. idéal}} = \frac{1}{A_g}, \tag{3}$$

$$\left(\frac{dx}{dV}\right)_{\text{G.V. réel}} = \frac{n_g}{n_g A_g + n_l A_l}, \tag{4}$$

en appelant :

A_g, la fraction de la section de la colonne occupée par le gaz;

A_l, la fraction de la section de la colonne occupée par le solvant;

n_g, le nomnre de modes de gaz vecteur dans la phase gazeuse située dans l'unité de volume de la colonne, à l'abscisse x;

n_l, le nombre de modes de gaz vecteur dissous dans le solvant situé dans l'unité de volume de la colonne, à l'abscisse x.

n_g et n_l sont les concentrations locales du gaz vecteur, elles varient avec l'abscisse x.

En tenant compte des relations (3) et (4), le facteur de correction f est égal à

$$f = \left[1 + \frac{n_l A_l}{n_g A_g}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{n_l V_l}{n_g V_g}\right]^{-1}, \tag{5}$$

V_l et V_g représentant la fraction du volume de l'unité de longueur de la colonne occupée respectivement par le solvant et par le gaz vecteur. Le rapport V_l/V_g est évidemment constant le long de la colonne.

En considérant le gaz vecteur réel comme un gaz parfait, à la température T et à la pression P_x à l'abscisse x :

$$n_g = \frac{P_x}{RT} V_g, \tag{6}$$

R étant la constante des gaz parfaits.

De plus, la solution du gaz vecteur dans le solvant étant très diluée, on a

$$n_l = N_l \mathcal{N}_l. \tag{7}$$

N_l étant la fraction molaire du gaz vecteur dissous dans la solution à l'abscisse x.

$\mathcal{N}_l$ étant le nombre de moles de solvant situé dans l'unité de volume de la colonne.

Remarquant de plus que le rapport N_l/P varie d'une façon sensiblement linéaire avec la pression lorsque la pression est inférieure à 5 atm :

$$\left(\frac{N_l}{P}\right)_P = \left(\frac{N_l}{P}\right)_0 (1 - a P), \tag{8}$$

a étant un coefficient égal à 0 lorsque la solution obéit à la loi de Henry, et positif dans les autres cas.

$(N_l/P)_0$ étant la valeur du rapport (N_l/P) à la pression atmosphérique.

Le facteur de correction f peut alors s'écrire en tenant compte des relations (6), (7) et (8).

Si l'on admet que le gaz vecteur se propage en obéissant à la relation de Darcy, la vitesse locale $(U_x)_{id}$ du gaz vecteur idéal varie avec l'abscisse x selon la relation connue :

$$(U_x)_{G.V.\,idéal} = U_s P_s P_x^{-1} = U_s P_s \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{-\frac{1}{2}}, \tag{9}$$

P_e et P_s étant la valeur de la pression du gaz idéal à l'entrée et à la sortie de la colonne.

U_s étant la vitesse linéaire du gaz idéal à la sortie de la colonne de longueur L.

Le temps de rétention du gaz vecteur réel est donné par la relation

$$t_{G.V.\,réel} = \int_0^L \frac{dx}{(U_x)_{G.V.\,idéal} f}. \tag{10}$$

En remplaçant $(U_x)_{id}$ et f par leur valeur donnée dans (2) et (9), l'intégration de l'équation (10) donne

(11) $$t_{\text{G.V. réel}} - t_{\text{G.V. idéal}} = \mathfrak{N}_l \, \text{RT} \frac{V_l}{V_g} \left(\frac{N_l}{P} \right)_0 \left[t_{\text{G.V. idéal}} - \frac{L\, a\,(P_e^2 + P_s^2)}{2\, P_s\, U_s} \right],$$

en rappelant que

(12) $$t_{\text{G.V. idéal}} = \frac{2\, L\,(P_e^3 - P_s^3)}{3\, P_s\, U_s\,(P_e^2 - P_s^2)}.$$

Dans le cas particulier où la solution obéit à la loi de Henry, a est nul, et on obtient la relation plus simple :

(13) $$t_{\text{G.V. réel}} - t_{\text{G.V. idéal}} = \mathfrak{N}_l \, \text{RT} \frac{V_l}{V_g} \left(\frac{N_l}{P} \right)_0 t_{\text{G.V. idéal}}.$$

En prenant l'eau comme solvant, qui n'est pas utilisée en chromatographie, mais dont on connaît son pouvoir solvant vis-à-vis des gaz, on a

$$\mathfrak{N}_l = 55{,}6 \text{ moles/l}, \qquad \text{RT} = 22{,}4 \text{ l/atm à } 273\text{°K}.$$

Soit une colonne caractérisée par $V_l/V_g = 0{,}2$ et $t_{\text{G.V. idéal}} = 20$ s avec $P_e = 2$ atm.

Si l'azote est le gaz vecteur, P étant exprimée en atmosphères, on a

$$\left(\frac{N_l}{P} \right)_0 = 1{,}21.10^{-5} \qquad \text{et} \qquad a = 0{,}06.$$

En utilisant les équations (11) et (12), on trouve

$$t_{\text{G.V. réel}} - t_{\text{G.V. idéal}} = 0{,}054 \text{ s}$$

et en utilisant l'équation simplifiée (13), on trouve

$$t_{\text{G.V. réel}} - t_{\text{G.V. idéal}} = 0{,}06 \text{ s}.$$

Avec l'oxygène et l'hydrogène employés comme gaz vecteur, l'équation (13) permet de trouver :

$$\text{Oxygène : } \left(\frac{N_l}{P} \right)_0 = 2{,}18.10^{-5}, \qquad t_{\text{G.V. réel}} - t_{\text{G.V. idéal}} = 0{,}11 \text{ s};$$

$$\text{Hydrogène : } \left(\frac{N_l}{P} \right)_0 = 1{,}29.10^{-5}, \qquad t_{\text{G.V. réel}} - t_{\text{G.V. idéal}} = 0{,}065 \text{ s}.$$

(*) Séance du 8 décembre 1971.

R. G. et Ph. M. :
Département Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie;
J.-M. V. :
U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42-*Saint-Étienne, Loire.*

SPECTROGRAPHIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Étude de l'élargissement d'une raie d'absorption produit par les collisions respectivement avec des atomes étrangers et des atomes identiques.* Note (*) de M. **Claude Triché**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude des raies d'absorption dans un spectre d'émission de fils explosés de métaux purs nous ayant conduit à admettre un élargissement par résonance, nous avons étendu nos recherches au cas d'alliages binaires (étain-plomb et cadmium-bismuth). On a pu mettre en évidence un élargissement par atomes étrangers et montrer que la largeur des raies d'un élément est proportionnelle à la concentration pondérale de cet élément.

Dans le cas de l'explosion d'un fil de métal pur, les causes principales d'élargissement des raies émises par la partie centrale du plasma sont l'amortissement par des collisions avec des particules chargées et l'interaction d'atomes identiques (1); dans le premier cas on dit qu'il y a élargissement par effet Stark et dans le second élargissement par résonance. On peut négliger l'élargissement naturel et par effet Doppler.

Bien qu'en chaque point du plasma il y ait émission et absorption le phénomène de réabsorption est plus important dans la partie extérieure des vapeurs et l'élargissement par effet Stark pourra être considéré comme négligeable. Nous observons une raie d'absorption symétrique et nous admettons que l'élargissement est pratiquement un élargissement par résonance.

Pour vérifier ces conclusions et mettre en évidence respectivement l'élargissement par interaction d'atomes semblables ou par interaction d'atomes étrangers, nous remplaçons le métal pur par une série d'alliages binaires de concentration variable. Il a été reconnu en effet d'après des études séparées des élargissements par atomes étrangers ou par atomes identiques que la grandeur des effets d'élargissement par résonance est beaucoup plus grande que celle des effets d'élargissement par atomes étrangers (2). D'autre part pour ne pas modifier le caractère spectral de la décharge nous avons choisi des couples de métaux ayant des potentiels d'ionisation aussi voisins que possible.

Dans le cas des fils explosés peu d'auteurs ont essayé d'expliquer les causes d'élargissement. J. Anderson (3) a émis l'idée que la dispersion anormale pourrait fournir l'explication. C. P. Nash et coll. (4) en 1964 indiquent qu'à leur connaissance aucune discussion complète du phénomène n'a été entreprise. B. Ya'akobi et coll. (5) en 1968 attribuent à l'effet Stark l'élargissement des raies d'absorption, toutefois les raies de résonance subiraient un élargissement par résonance.

L'emploi d'alliages binaires de composition variable nous permet d'étudier l'influence d'un élément B sur le spectre d'un élément A : dans ce cas lors du

remplacement progressif de A par B, l'élargissement d'une raie d'absorption de A due à la présence d'atomes étrangers B devrait succéder progressivement à l'élargissement par résonance. Les alliages étain-plomb et cadmium-bismuth ont été retenus. Nous supposons qu'il ne se produit pas d'oxydation sélective pendant la décharge et que les cristaux étant suffisamment petits, il n'y a pas d'attaque préférentielle des constituants.

A partir d'alliages étain-plomb (de concentration pondérale en plomb à 2, 20, 40, 60, 80, et 98 %) nous pouvons suivre l'influence de la concentra-

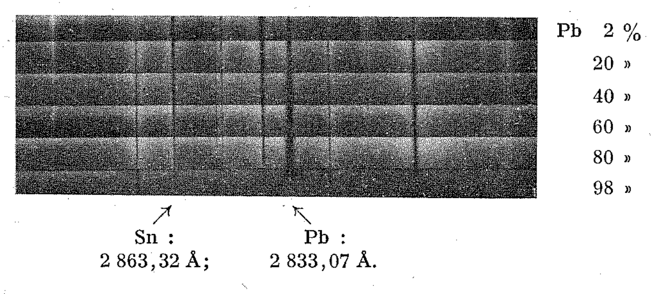


Fig. 1

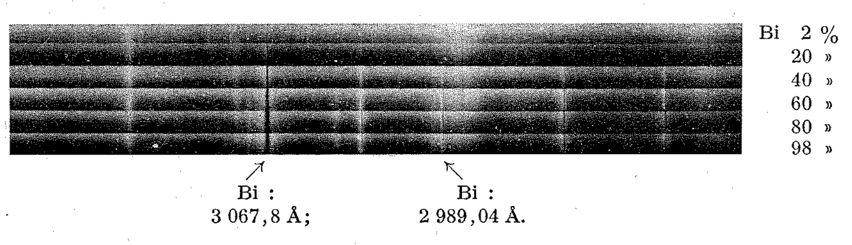


Fig. 2

tion sur la largeur et la forme des raies d'absorption. Nous utilisons une décharge de 1000 V d'une batterie de condensateurs à 2 mF, entre deux pointes de baguettes identiques; l'image de ces deux pointes étant projetée sur la fente d'entrée du spectrographe. Nous remarquons que dans les cas étudiés les raies sont symétriques et que leurs largeurs sont proportionnelles à la concentration pondérale de l'élément émettant les raies considérées (par exemple les raies 2 863,3 Å de l'étain et 2 833,07 Å du plomb : *fig.* 1).

On peut améliorer la sensibilité en modifiant la forme d'une électrode : la pointe de l'électrode inférieure est remplacée par une section plane. Le résultat obtenu est semblable au précédent mais la largeur des raies d'absorption est sensiblement accrue (0,4 Å). Ce phénomène est expliqué par le fait que la vapeur responsable de l'absorption est davantage confinée que lorsque la décharge a lieu entre deux pointes.

Des résultats identiques sont obtenus avec les alliages cadmium-bismuth (*fig.* 2).

Nous remarquons d'autre part que la puissance reste constante pour toutes les décharges, car le temps de décharge reste constant (300 μs) et la tension résiduelle reste toujours très faible. Nous admettons alors que le nombre d'atomes volatilisés à chaque décharge est approximativement constant et que la puissance moyenne par atome reste constante pour toutes les expériences puisque les potentiels d'ionisation des métaux de chaque couple ne sont pas très différents. Nous pouvons constater que les conditions de décharge restent les mêmes en suivant le rapport d'intensité de deux raies d'un même élément. En effet dans le cas de fils explosés de métaux purs ([1]) lorsque la puissance par atome diminue on constate un renforcement des raies d'arc par rapport aux raies d'étincelle. Nous avons étudié sur les spectres des alliages cadmium-bismuth le rapport d'intensité de la raie d'arc du bismuth 3 076,66 Å et de la raie d'étincelle 2 803,46 Å du même élément. Ce rapport reste constant quelle que soit la concentration de l'alliage.

CONCLUSION. — Dans un alliage binaire lorsqu'on remplace progressivement des atomes A par des atomes B, on remarque en même temps qu'un élargissement des raies d'absorption de l'élément B, une diminution de la largeur des raies d'absorption de l'élément A. On passe ainsi progressivement de l'élargissement par résonance à celui par atomes étrangers pour l'élément A et inversement pour l'élément B. Ce résultat semble confirmer que l'élargissement par résonance peut être considéré comme la principale cause d'élargissement des raies d'absorption dans le cas des spectres de fils explosés de métaux purs.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

([1]) CL. TRICHÉ, *J. Chim. Phys.*, 62, n° 3, 1965, p. 291-296.

([2]) R. G. BREENE, Jr, *The shift and shape of spectral lines*, Pergamon Press, 1961, p. 194.

([3]) S. SMITH, *Astrophys. J.*, 61, 1925, p. 186.

([4]) W. G. CHACE et H. K. MOORE, *Exploding Wires*, Plenum Press, New York, 3, 1964, p. 240.

([5]) W. G. CHACE et H. K. MOORE, *Exploding Wires*, Plenum Press, New York, 4, 1968, p. 88.

Laboratoire de Spectrographie
et Métallurgie,
Université Paul Sabatier, Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne
et *Institut du Génie chimique,*
chemin de la Loge,
Empalot, 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations structurales de quelques alliages du système titane-zirconium-oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Dechamps, Alain Dubertret** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages métalliques du ternaire Ti-Zr-O présentent diverses structures selon leur composition et les traitements thermiques dont ils ont été l'objet. L'analyse radiocristallographique de ces alliages permet d'identifier non seulement les phases α hexagonale compacte et β cubique centrée du diagramme d'équilibre, mais également une phase $\omega_{(O)}$ hexagonale déjà connue ainsi qu'une phase $\omega'_{(O)}$ orthorhombique non décrite à ce jour dont les paramètres sont : $a = 4,839$ Å; $b = 8,148$ Å; $c = 6,104$ Å.

Le processus général de l'oxydation des alliages titane-zirconium présente certaines analogies avec les phénomènes observés lors de l'oxydation du titane ou du zirconium pur [(1), (2)]. En effet, on observe simultanément la formation d'une couche superficielle d'oxydes et une dissolution importante d'oxygène dans l'alliage sous-jacent. Ainsi se forme-t-il directement sous la couche d'oxydes une zone de solution solide titane-zirconium-oxygène. Toutefois, dans le cadre des alliages titane-zirconium, le phénomène étudié est nettement plus complexe que dans le cas des métaux purs du fait de la grande variété des oxydes formés ainsi que de l'existence de plusieurs phases dans la zone de solution solide titane-zirconium-oxygène. Afin de préciser la nature et les conditions d'apparition de ces diverses phases, nous avons été amenés à étudier certaines compositions d'alliages métalliques homogènes du système ternaire Ti-Zr-O. Le but de cette Note est de présenter les résultats acquis au cours de ce travail.

Les alliages Ti-Zr-O ont été élaborés par fusion au four à plasma de mélanges soigneusement homogénéisés et préalablement pastillés de limaille de titane et de zirconium d'une part, et de rutile pulvérulent, d'autre part. Ce mode d'élaboration a été décrit en détail par ailleurs (7) et nous n'en retiendrons ici que le fait que les alliages ainsi préparés peuvent être considérés comme énergiquement trempés à partir de l'état liquide. L'alliage équiatomique Ti-Zr non chargé en oxygène nous a été fourni par la Société « Ugine-Kuhlmann » (5).

Les compositions des alliages étudiés ainsi que les traitements thermiques qu'ils ont subis sont indiqués dans le tableau I.

Les phases présentes dans ces alliages ont été identifiées par diffraction X en transmission, selon la méthode de Seeman-Bohlin. Les alliages chargés en oxygène sont très fragiles et leurs diagrammes ont été obtenus à partir

TABLEAU I

Structures et paramètres (en Å) *des phases observées, en fonction de la composition des alliages et des traitements thermiques qu'ils ont subis*

Composition	Trempe à l'huile depuis 1100°C	Trempe depuis l'état liquide	Recuit 75 jours à 500°C (*)
TiZr	α (Hex. C.) $a = 3,100$ $c = 4,902$	–	α (Hex. C.) $a = 3,100$ $c = 4,902$
$Ti_{4,5}Zr_{4,5}O$	–	β (C. C.) $a = 3,465$	$\omega_{(O)}$ (Hex.) $a = 4,866$ $c = 3,045$
$Ti_{1,5}Zr_{1,5}O$	–	$\omega_{(O)}$ (Hex.) $a = 4,843$ $c = 3,085$	$\omega_{(O)}$ (Hex.) $a = 4,843$ $c = 3,085$
Ti_2ZrO	–	$\omega_{(O)}$ (Hex.) $a = 4,785$ $c = 3,041$	$\omega'_{(O)}$ (Orthor.) $a = 4,839$ $b = 8,148$ $c = 6,104$

(*) Les résultats sont identiques dans le cas d'alliages refroidis à $10°C.h^{-1}$ depuis 1100°C.

de poudre préparée par broyage. En revanche, nous avons opéré sur des lames minces dans le cas de l'alliage binaire Ti-Zr. La nature des phases observées et leurs paramètres sont donnés dans le tableau I, dans le cas des divers traitements thermiques :

— La phase α hexagonale compacte est la phase stable à température ambiante, elle n'est observée que dans le cas de l'alliage équiatomique Ti-Zr exempt d'oxygène, et ce, quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage. Ses paramètres sont sensiblement égaux à ceux déduits par application de la loi de Végard aux paramètres des phases α du titane et du zirconium purs.

— La phase β cubique centrée n'est stable qu'à haute température. Sa rétention à température ambiante n'est clairement observée que dans l'alliage $Ti_{4,5}$ $Zr_{4,5}$ O trempé depuis l'état liquide. Une certaine rétention de la phase β existe peut-être dans l'alliage $Ti_{1,5}Zr_{1,5}$ O trempé à partir de l'état liquide, car on observe sur son diagramme de diffraction X une raie très peu intense qui pourrait être attribuée à la famille des plans (110) β.

— La phase $\omega_{(O)}$ est hexagonale. Déjà observée au cours d'une étude sommaire de l'horizontale TiO-ZrO du ternaire Ti-Zr-O ([3]), elle a été isolée et décrite depuis par Kornilov ([4]). Sa structure s'apparente directement

TABLEAU II

Phase $\omega'_{(0)}$ orthorhombique.
Valeurs comparése des $\sin^2 \theta$ *calculés et mesurés*

h k l	θ^0 mesuré	$\sin^2 \theta$ mesuré	$\sin^2 \theta$ calculé	I observée
1 1 0	10,66	0,034 22	0,034 27	M
0 2 0	10,89	0,035 68	0,035 74	t. f.
1 1 1 (*) / 0 2 1 (*)	12,93	0,050 08	0,050 50 / 0,051 60	f.
1 1 2	18,24	0,097 92	0,097 96	T. F.
0 2 2 (*)	18,35	0,099 12	0,099 43	F.
2 0 0	18,56	0,101 31	0,101 36	F.
1 3 0	18,98	0,105 74	0,105 75	T. F.
2 2 0	21,74	0,137 15	0,137 10	M.
0 4 0 (*) / 0 0 3 (*)	22,23	0,143 10	0,142 96 / 0,143 30	t. f.
2 2 2	26,62	0,200 82	0,200 78	T. F.
0 4 2	27,04	0,206 65	0,206 65	F.

$a = 4{,}838_7$, $b = 8{,}148_6$, $c = 6{,}104_2$.

(*) Les doublets marqués d'une astérisque n'ont pas été pris en considération pour le calcul des paramètres par suite de l'imprécision sur la position des raies.

à celle des phases ω, observées dans le cas d'alliages non chargés en oxygène, mais elle comporte ici de l'oxygène interstitiel. Elle provient de la décomposition de la phase β, métastable à température ordinaire. Ainsi, dans le cas de l'alliage $Ti_{4,5}\,Zr_{4,5}\,O$, la phase β est retenue par trempe à partir de l'état liquide, alors qu'au cours d'un refroidissement lent ($300^oC.h^{-1}$) depuis 1100^oC, la phase se décompose en phase $\omega_{(0)}$. Il est à noter que par trempe à l'huile sous vide, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de $2\,000^oC.s^{-1}$, nous n'avons pas décelé de traces de phase ω, dans l'alliage équiatomique Ti-Zr exempt d'oxygène, contrairement aux observations de certains auteurs ([6]), alors que dans les alliages chargés en oxygène la phase $\omega_{(0)}$ apparaît fréquemment, ce qui indique une stabilisation de cette phase par l'oxygène interstitiel.

— Enfin, la phase $\omega'_{(0)}$ qui n'a pas été signalée jusqu'à présent résulte de l'évolution au cours de recuits de longue durée à basses températures de la phase $\omega_{(0)}$ de l'alliage $Ti_2Zr\,O$. Son diagramme de poudre à été indicé sur la base d'une maille orthorhombique de paramètres $a = 4{,}838_7$ (Å); $b = 8{,}148_6$ (Å); $c = 6{,}104_2$ (Å). Les angles de diffraction ont été mesurés sur un diagramme de poudre avec étalon interne au silicium et les paramètres calculés par une méthode de moindres carrés (tableau II). Les relations qui existent entre ces paramètres et ceux de la phase $\omega_{(0)}$ montrent que la phase $\omega'_{(0)}$ dérive de la phase $\omega_{(0)}$ hexagonale par une distorsion

orthorhombique. L'étude de la structure de la phase $\omega'_{(0)}$ est en cours et sa description fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) C. I. Rosa, *J. Less Com. Met.*, 16, n° 3, 1968.

(2) M. Dechamps, J. Debuigne et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 68, n° 4, 1971, p. 267-275.

(3) C. Brehm et A. Dubertret, Communication personnelle, 1964.

(4) I. I. Kornilov et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 194, n° 6, 1970, p. 1374-1377.

(5) Analyse (p. p. m.) : O_2; 720; N_2; 100; Hf; 10 000.

(6) Hatt, Roberts et Williams, *Nature*, 180, 1957, p. 1406.

(7) A. Dubertret, *Thèse*, Paris, 1970; *Mét. Cor. Ind.*, n°s 545, 546 et 547, janvier, février et mars 1971.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne,
et *Laboratoire de Chimie appliquée, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 221, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*

MÉTALLURGIE. — *Sur la formation par diffusion à la surface d'un acier au carbone d'une couche de carbure mixte cubique* Fe_3AlC_x $x < 0,6$. Note (*) de MM. **Étienne Rakotomaria** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

A 800°C la phase gazeuse $AlCl_3$, HCl, H_2 en équilibre avec des alliages fer-aluminium de différentes compositions réagit sur la surface des aciers au carbone. La réaction chimique de transport qui se développe permet d'analyser l'interaction fer-aluminium-carbone. Sur les aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,4 %, lorsque la composition de l'alliage réactionnel fer-aluminium est Al 33 %, Fe 77 % (rapport atomique Al/Fe = 1), la couche de diffusion obtenue en surface est formée du seul carbure mixte cubique Fe_3AlC_x $x < 0,6$.

Les premiers auteurs [(1), (2)] qui ont étudié la diffusion de l'aluminium dans les aciers signalent que le carbone est repoussé vers le cœur des échantillons par l'aluminium. Plus récemment Krasyuk (3), par étude micrographique et par diffraction de rayons X, montre que le carbone migre vers la surface : un carbure mixte Fe_3AlC_x $x < 0,6$ apparaît aux joints de grains.

Selon Everest (4) et Kuchly (5) la nature de l'interaction fer-aluminium-carbone dépend des proportions relatives d'aluminium et de fer. Nous avons analysé cette question en utilisant l'action sur les aciers à teneur en carbone variable de la phase gazeuse $AlCl_3$, HCl, H_2 en équilibre avec des alliages fer-aluminium de compositions variables.

Le dispositif expérimental est fait d'une capsule cylindrique semi-étanche (longueur : 100 mm; diamètre : 26 mm), placée à l'intérieur d'un tube laboratoire en acier réfractaire. L'ensemble est maintenu sous hydrogène purifié pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons d'aciers au carbone ($10 \times 10 \times 1$ mm) sont polis mécaniquement. La phase gazeuse est obtenue par mise en équilibre à la température du traitement du mélange homogène des solides : alliages fer-aluminium en poudre, 78 %; chlorure d'ammonium, 2 %; oxyde d'aluminium, 20 %. L'oxyde d'aluminium inerte assure la dispersion de la phase métallique. Les alliages aluminium-fer sont préparés à partir d'aluminium en poudre et de fer ex-carbonyle. Le mélange est comprimé sous 3 t/cm^2, porté sous hydrogène à 1000°C pendant 72 h, puis réduit en poudre. Les échantillons d'acier au carbone sont disposés à l'intérieur de la capsule, entourés du mélange cémentant puis portés à la température de 850°C pendant 2 h. En fin d'expérience l'ensemble tube laboratoire-capsule est refroidi rapidement par trempe à l'eau.

Les couches de diffusion obtenues sont analysées successivement avec un microscope métallographique, un microduromètre « Reichert », par diffraction de rayons X, à l'aide d'une sonde électronique « CAMECA ».



Fig. 1. — Couche de diffusion obtenue sur un acier à 0,38 % de carbone à 800°C, alliage réactionnel fer-aluminium (rapport atomique Al/Fe = 1), attaque au picrate de sodium suivie d'une attaque au nital. (G × 1000.)

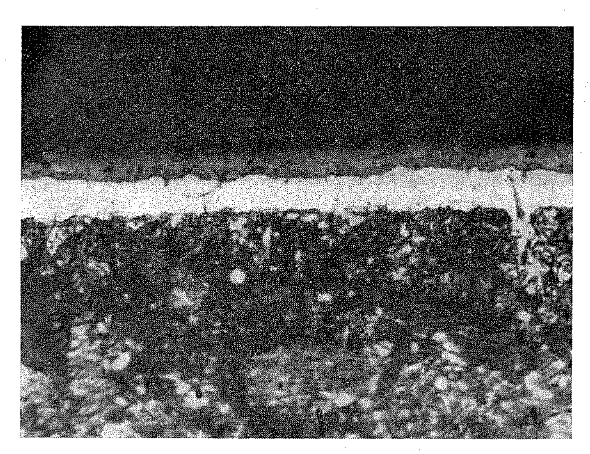


Fig. 2. — Couches de diffusion obtenues sur un acier à 1,10 % de carbone à 800°C, alliage réactionnel fer-aluminium (rapport atomique Fe/Al = 1), attaque au picrate de sodium suivie d'une attaque au nital.

Le carbure mixte Fe_3AlC_x forme une couche continue à la surface de l'échantillon.

La couche interne blanche est une solution solide fer-aluminium. (G × 1000.)

Résultats. — Deux variables sont à considérer : la teneur en carbone des aciers, la composition des alliages réactionnels fer-aluminium.

1. Alliage réactionnel : Al 33-Fe 77 (rapport atomique Al/Fe = 1).

1.1. Aciers au carbone $C \leq 0,4$ %. La couche de diffusion obtenue est faite de la solution solide (fer-aluminium. Les joints de grains sont

orientés perpendiculairement à la surface, ils contiennent des précipités du carbure Fe_3AlC_x $x < 0,5$. Le carbone est repoussé vers le cœur de l'échantillon (*fig.* 1).

1.2. Aciers au carbone C > 0,4 %. La couche de diffusion se subdivise en deux : une couche extérieure d'aspect très brillant, continue, uniforme, (épaisseur : 8 μ) et de dureté élevée $H_v = 700$ kg/mm². L'analyse par diffraction de rayons X montre qu'il s'agit du carbure mixte cubique de

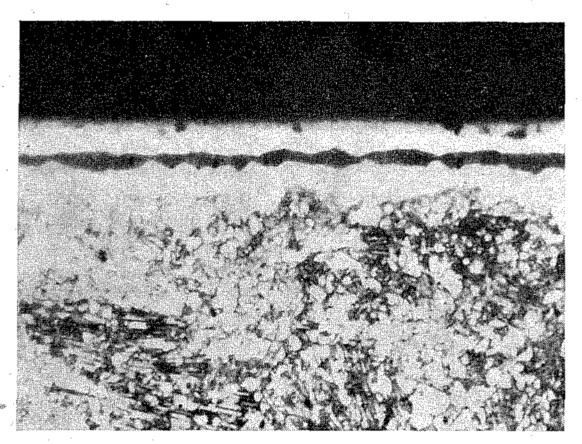


Fig. 3. — Couches de diffusion obtenues sur un acier à 1,10 % de carbone à 800°C, alliage réactionnel fer-aluminium (rapport atomique Fe/Al = 1/2), attaque au picrate de sodium suivie d'une attaque au nital.

La couche blanche externe est une solution solide riche en aluminium, type FeAl.
Le carbure mixte Fe_3AlC_x forme la couche brune intermédiaire.
La couche blanche interne est une solution solide fer-aluminium. (G×1000.)

type perovskite $Fe_3AlC_{0,5}$, $a = 3,74$ Å. Sous la couche de carbure on trouve une couche d'épaisseur égale faite de la solution solide α fer-aluminium désordonnée (*fig.* 2). Dans les joints de grains perpendiculaires à la surface des précipités du carbure mixte se sont formés. A notre connaissance c'est la première fois qu'est signalée la formation en surface d'une couche de diffusion du carbure $Fe_3AlC_{0,5}$.

2. Alliage réactionnel : Al 47-Fe 53 (rapport atomique Al/Fe = 2).

2.1. Aciers au carbone C < 0,4 %. La couche de diffusion obtenue est faite de la seule solution solide α fer-aluminium, les joints de grains sont orientés perpendiculairement à la surface, ils contiennent des précipités du carbure $FeAlC_x$ $x < 0,5$. Le carbone est repoussé vers le cœur de l'échantillon.

2.2. Aciers au carbone C > 0,4 %. La couche de diffusion se subdivise en trois : une couche extérieure faite de la solution solide α fer-aluminium

de type FeAl, Al < 25 at. (épaisseur : 6 μ), une couche médiane faite du carbure mixte $Fe_3AlC_{0.5}$ (épaisseur : 3 μ), une couche interne faite de la solution solide α fer-aluminium Al < 25 % at. (épaisseur : 5 μ) (*fig.* 3).

CONCLUSIONS. — Lors de l'interaction fer-aluminium-carbone, la solution solide α fer-aluminium (Al < 25 at.) autorise la diffusion intergranulaire du carbone. Il en résulte la précipitation dans les joints de grains du carbure mixte Fe_3AlC_x et, si la teneur en carbone est suffisante, la formation d'une couche de diffusion de ce même carbure dans les zones où la teneur en aluminium est voisine de 25 % at. Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la bibliographie.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) E. D. MARTIN, *Thèse*, Nancy, 1924.
(2) J. COURNOT, *Rev. Mét.*, 22, 1925, p. 139.
(3) N. S. KRASYUK, *Metallovdenie I Obrabotka Metallov*, n° 5, 1959, p. 38.
(4) EVEREST, *Foundry Trade j.*, 36, 1927, p. 169; 37, 1927, p. 208.
(5) J. P. KUCHLY et L. RIMLINGER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 898.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 906,
Tananarive, Madagascar
et
Laboratoire de Chimie
et Science des Matériaux,
Institut National
des Sciences Appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des propriétés moléculaires de polymères ramifiés.* Note (*) de Mme **Françoise Candau** MM. **Paul Rempp** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

Si on prend en considération les contacts entre plus de deux segments d'une chaîne macromoléculaire, on obtient de nouvelles expressions pour le coefficient d'expansion et pour le volume exclu. Ces relations permettent d'expliquer les propriétés morphologiques de polystyrènes ramifiés en solution.

Des études expérimentales récentes [(1) à (4)], effectuées sur des polystyrènes à structure ramifiée, en peigne ou en étoile, ont conduit à des résultats nouveaux :

1° Il s'est avéré que la température θ — température à laquelle à la fois le deuxième coefficient du viriel A_2 s'annule et le coefficient d'expansion α est égal à 1 — dépend de la structure et de la masse moléculaire de l'échantillon.

2° A la température θ_{A_2} à laquelle $A_2 = 0$, le rayon de giration des polymères ramifiés est toujours supérieur à la valeur calculée dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne des segments autour du centre de masse, et en admettant que l'élément statistique b est le même pour les polymères linéaires et ramifiés.

Ces résultats sont incompatibles avec les théories actuellement admises, selon lesquelles toutes les propriétés d'une solution diluée peuvent être exprimées en fonction de deux paramètres seulement, élément statistique b et volume exclu.

Nous avons donc été amenés à supposer que, par suite de la structure ramifiée de la molécule, la densité en segments au voisinage de son centre de masse est supérieure à celle d'homologues linéaires. Il apparaît donc nécessaire de tenir compte des contacts multiples, ce que l'on peut faire en admettant que le paramètre d'interaction de Flory, χ, dépend de la concentration.

Pour simplifier les calculs, nous avons utilisé le formalisme d'Orofino et Flory [(5), (6)], en supposant que la distribution des segments autour du centre de masse demeure gaussienne. On peut donc définir le coefficient d'expansion α par le rapport du rayon de giration mesuré au rayon de giration théorique, calculé en négligeant les interactions entre segments.

Ces calculs ont conduit pour le coefficient d'expansion α à l'expression suivante :

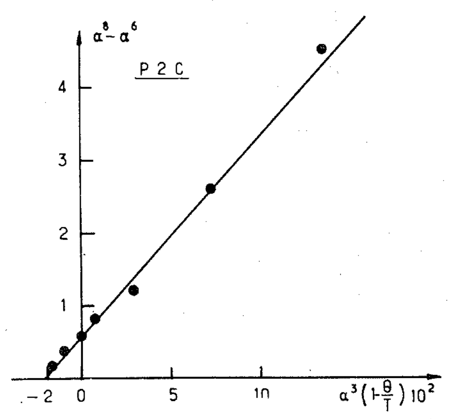
$$(1) \qquad \alpha^8 - \alpha^6 = 2\, C_{M,1}\, \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{\frac{1}{2}} \alpha^3 g^{-\frac{3}{2}} + \frac{2}{3} C'_{M,1} g^{-3},$$

avec

$$C'_{M,1} = \frac{6\, A\, \bar{v}}{\pi^{\frac{3}{2}} N_A} C_{M,1} \left(\frac{6\, m}{b^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Dans ces expressions g caractérise le degré de ramification, et est égal au rapport du carré moyen du rayon de giration théorique de la molécule ramifiée à celui d'un homologue linéaire de même masse moléculaire. La quantité A que nous avons introduite caractérise la variation de χ avec la concentration. Toutes les autres quantités ont été définies par Flory [5].

Il résulte de cette expression que T n'est pas égal à θ quand α est égal à l'unité. Si on désigne par θ_α la température à laquelle $\alpha = 1$, la différence $(\theta - \theta_\alpha)$ est du signe de A. Elle est d'autant plus grande que g est plus petit, c'est-à-dire que la structure de la molécule est plus compacte.



Détermination de la température θ_α par extrapolation de la courbe $\alpha^8 - \alpha^6 = f[\alpha^3(1 - \theta/T)]$.

Un calcul similaire conduit également à introduire un terme supplémentaire dans l'expression du deuxième coefficient du viriel.

Ce calcul montre que la température θ_{A_2} pour laquelle $A_2 = 0$ n'est identique ni à la température θ de Flory, ni à la température θ_α que nous venons de définir. Si A est positif, θ_α et θ_{A_2} sont toujours inférieurs à θ.

Nous confrontons dans ce qui suit les conclusions théoriques auxquelles nous sommes parvenus, avec les données expérimentales relatives à des polystyrènes ramifiés en solution dans le cyclohexane ($\theta = 34{,}5^\circ C$). Nous nous limitons ici au cas des polystyrènes en étoile qui ont été étudiés par Zilliox [2] et Meunier [3] et qui correspondent beaucoup mieux au modèle de la répartition gaussienne des segments que les polystyrènes en peigne.

Pour déterminer α nous avons utilisé les diagrammes de variations thermiques des rayons de giration. Par définition θ_α est la température à laquelle le rayon de giration est égal à sa valeur théorique. Un deuxième procédé consiste à utiliser l'équation (1). En portant $(\alpha^8 - \alpha^6)$ en fonction de $\alpha^3 (1 - \theta/T)$, on obtient une droite qui permet de calculer θ_α et A (*fig.*).

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques des échantillons (masse moléculaire moyenne en poids, nombre de branches, facteur *g*). Dans les colonnes qui suivent figurent les températures θ_α (1) et θ_α (2) déterminées respectivement par les deux méthodes que nous venons de décrire et la valeur du coefficient A déterminé par l'équation (1).

TABLEAU

$M_w.10^{-6}$	*p*	*g*	θ_α (1)	θ_α (2)	$A.10^2$	θ_{A_2}(DDL)	θ_{A_2}(calc.)
2,05........	10,7	0,263	28	28	0,55	29	29,5
2,95........	15,5	0,185	24	25,5	0,6	29	28
2,35........	12,3	0,23	25	27	0,5	30	28,5
5...........	8,7	0,318	33	33	0,4	33	31,5
0,24........	4	0,625	31	32	0,5	32,5	30
0,573.......	6	0,445	33	32,5	0,25	33,9	29,5

Nous avons aussi fait figurer dans ce tableau la température θ_{A_2} (température à laquelle $A_2 = 0$) déterminée par diffusion de la lumière, ainsi que celle que l'on peut calculer à partir de nos équations, en utilisant pour A la valeur 5.10^{-3}.

Le fait d'obtenir par deux méthodes distinctes un bon accord entre les valeurs de θ_α, semble légitimer la représentation proposée pour ces phénomènes. De plus, la correspondance entre les valeurs calculée et expérimentale de θ_{A_2} est également satisfaisante. La validité de nos hypothèses est confirmée par la relative constance du paramètre A.

On voit ainsi que, dès que la densité en segments à l'intérieur de la pelote devient importante, il n'existe plus de température pour laquelle la chaîne obéit à la statistique de Gauss, c'est-à-dire pour laquelle le volume exclu est nul. Pour un phénomène donné, on pourra définir une température pour laquelle il est nul par compensation, mais cette température dépendra du type de phénomène considéré.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) D. Decker, *Makromol. Chem.*, 125, 1969, p. 136.
(2) J. G. Zilliox, *Makromol. Chem.* (à paraître).
(3) J. C. Meunier et R. Van Leem Put, *Makromol. Chem.*, 147, 1971, p. 191.
(4) F. Candau, *Thèse*, Strasbourg, 1971.
(5) P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (New York), 1953.
(6) T. A. Orofinoet P. J. Flory, *J. Chem. Physics*, 26, 1957, p. 1067.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Électromigration des isotopes de l'hydrogène dans le vanadium, le niobium et le tantale.* Note (*) de MM. **Albert Hérold**, **Jean-François Marêché** et **Jean-Claude Rat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrogène et le deutérium contenus dans les éléments de transition de la colonne V sous forme de solution solide α migrent dans le sens du courant.

A 600°C, les débits sont proportionnels à l'intensité du courant; la proportionalité à $\sqrt{P}$ n'est pas vérifiée dans tout l'intervalle des pressions étudiées. Les débits relatifs aux isotropes de masse 1 et 2 sont dans un rapport voisin de $\sqrt{2}$.

La méthode qui a permis d'étudier l'électromigration des isotopes de l'hydrogène dans le palladium [(1) à (4)] a été appliqué aux métaux du groupe V. Le transport a lieu dans le sens du courant : les atomes d'hydrogène ou de deutérium dissous dans les trois métaux sont donc chargés

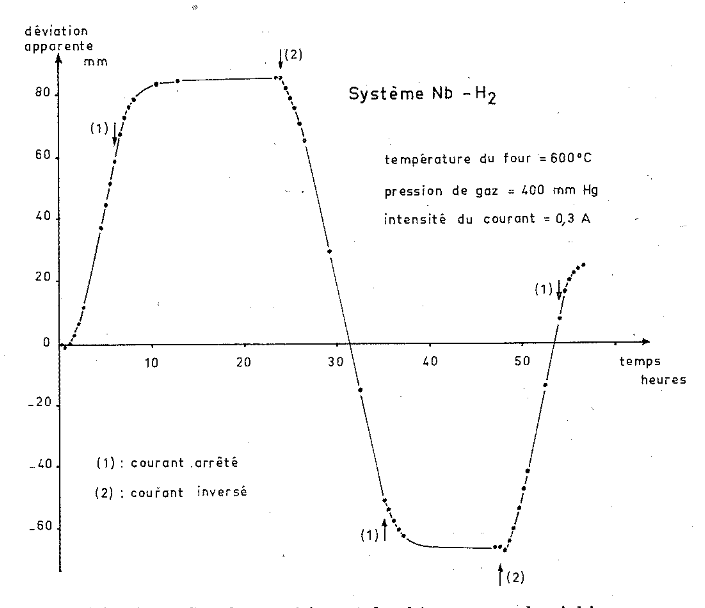


Fig. 1. — Courbe expérimentale obtenue avec le niobium.

positivement comme dans le palladium. Mais contrairement à ce qui avait été observé pour ce dernier métal, les variations du débit gazeux ne suivent pas immédiatement celles de l'intensité du courant. Le régime stationnaire n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures (*fig.* 1).

Influence de l'intensité du courant. — Pour une pression de gaz donnée, les débits d'hydrogène obtenus avec les trois métaux sont directement proportionnels à l'intensité du courant dans l'intervalle étudié. Nous nous sommes volontairement limités à des intensités faibles (0,1 à 1 A) pour pouvoir négliger l'échauffement du fil par effet Joule .

Influence de la pression de gaz. — La loi d'action de masse appliquée à un gaz diatomique donne une solubilité proportionnelle à la

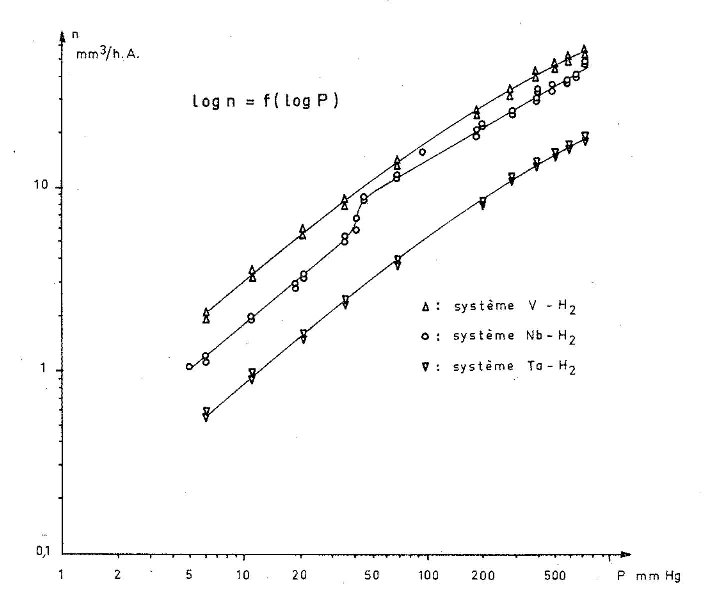


Fig. 2. — Débit gazeux mesuré en fonction de la pression de gaz introduite.

racine carrée de la pression. Si de plus on admet que le débit est proportionnel au nombre de particules dissoutes, il doit lui aussi varier comme $\sqrt{p}$.

Cette loi a été parfaitement vérifiée dans le cas du palladium [4]. Il en va différemment avec le vanadium, le niobium et le tantale; la figure 2 montre les résultats obtenus à 600°C pour des pressions variant entre 5 et 750 mm de mercure. Elle représente les débits gazeux mesurés en fonction de la pression de gaz introduite exprimés en coordonnée logarithmiques.

Pour le vanadium et le tantale, la pente des courbes varie régulièrement de 0,75 à 0,50 entre 5 et 760 Torrs. Pour le niobium, la courbe comporte deux parties rectilignes séparées par une cassure très nette : entre 5 et 45 Torrs, la pente est de 0,75; de 45 Torrs à la pression normale elle est de 0,5.

Ces résultats étaient partiellement prévisibles du fait que les solubilités de l'hydrogène et du deutérium dans les métaux étudiés ne suivent pas la loi de Sieverts [(6) à (8)].

La mesure des débits gazeux permet de calculer les mobilités apparentes des particules dans le métal, produit de leur charge par leur mobilité vraie. Dans ce calcul interviennent les solubilités des gaz dans les métaux; elles ont été mesurées au laboratoire (5) sur les même échantillons métalliques et sont en bon accord avec celles données par la littérature [(6) à (11)].

Le tableau suivant contient les débits gazeux Q mesurés et les mobilités u calculées à partir de ces débits et des mesures de solubilités :

Métal	$Q \times 10^7$ ($cm^3/A \times s$)	$u \times 10^4$ ($cm^2/s \times V$)
V	159	22,2
Nb	115	18,85
Ta	52	12,5

Rappelons qu'à la même température de 600°C la mobilité de l'hydrogène dans le palladium sous l'action d'un champ électrique avait été trouvée égale à 12.10^{-4} $cm^2/s \times V$.

EFFET ISOTOPIQUE. — Le remplacement de l'hydrogène par du deutérium donne un débit gazeux de même sens et de grandeur voisine; le rapport u_H/u_D varie de 1,2 à 1,7 suivant le métal considéré.

Des mesures de l'effet isotopique faites par diffusion thermique ont donné des résultats très divergents : Cannelli et Verdini (12) trouvent $Do_H/Do_D = 300$ pour le niobium et 80 pour le tantale et aucun effet isotopique sur l'energie d'activation pour les deux métaux. Au contraire, Schaumann, Völkl et Alefeld [(13), (14)] trouvent un effet isotopique considérable pour l'énergie d'activation $(Q_D - Q_H)/Q_D = 23\ \%$ et $Do_H/Do_D = 1$. Enfin Schiller et Schneiders (15) trouvent $(Q_D - Q_H)/Q_D = 20\ \%$ et $Do_H/Do_D = 5$.

L'étude de l'électromigration semble donc donner des résultats mieux reproductibles et plus cohérents que celle de la diffusion thermique.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 806.
(2) A. HÉROLD, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, C. E. A. Saclay, 1958, p. 133.
(3) A. HÉROLD et J. C. RAT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 701.
(4) A. HÉROLD et J. C. RAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).
(5) A. HÉROLD, J. F. MARÊCHÉ et J. C. RAT, Résultats non publiés.
(6) P. KOFSTAD et W. E. WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5091.
(7) R. K. EDWARDS et E. VELECKIS, 138 *th National Meeting of the American chemical Society*, New-York, N. Y., septembre 1960.

(8) P. Kofstad, W. E. Wallace et L. J. Hyvönen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5015.

(9) A. Sieverts et H. Moritz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 124.

(10) W. M. Albrecht, W. D. Goode et M. W. Mallet, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 981.

(11) A. Sieverts et E. Bergner, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 44, 1911, p. 2494.

(12) G. Cannelli et L. Verdini, *Ric. Sci.*, 36, 1966, p. 98 et 246.

(13) G. Schaumann, J. Völkl et G. Alefeld, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1968, p. 891.

(14) G. Schaumann, J. Völkl et G. Alefeld, *Phys. Status Solidi*, 42, n° 1, 1970, p. 401.

(15) P. Schiller et A. Schneiders, *Internat. Conf. Vacancies and Interstitiats in metals*, jülieh 1968, Jülich Conf. 2, vol. 2, 1968, p. 871.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 72,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dissociation des hydroxydes alcalins en solution dans le mélange* NaCl-KCl *fondu, au moyen d'une électrode indicatrice d'ions oxyde.* Note (*) de MM. **Richard Combes**, **Jacques Vedel** et **Bernard Trémillon**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans une étude précédente nous avons décrit une électrode indicatrice d'ions oxyde et son comportement dans un milieu composé de NaCl-KCl (1—1) fondu [1]. Le principe de cette électrode, faite d'une solution solide de zircone-chaux, repose sur la propriété de certains électrolytes solides d'être conducteurs purement ioniques à température élevée, sa réponse devant être :

$$E = E^0 - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log a\,(O^{2-}),$$

où $a\,(O^{2-})$ représente l'activité des ions oxyde dans le solvant considéré. Cette loi est bien suivie en milieu basique (riche en ions oxyde) tandis qu'un écart systématique (vraisemblablement dû à un manque de sélectivité de l'électrode) est observé en milieu acide (très faible activité des ions oxyde). Nous décrivons ici l'utilisation d'une telle électrode à l'étude de la dissociation des hydroxydes alcalins à des températures comprises entre 700 et 825°C, selon :

$$2\,OH^- \rightleftharpoons O^{2-} + H_2O.$$

Résultats. — A différentes températures, on a mesuré la variation du potentiel d'une électrode indicatrice d'ions oxyde en fonction de la pression de vapeur d'eau imposée au-dessus d'une solution d'hydroxyde alcalin à la fraction molaire x_0 dans NaCl-KCl (1-1) fondu.

Les résultats peuvent s'interpréter en supposant une dissociation notable de l'hydroxyde alcalin, avec la constante d'équilibre

$$K_1 = \frac{x\,(O^{2-}) \times p\,(H_2O)}{x^2\,(OH^-)},$$

où $x\,(O^{2-})$ et $x\,(OH^-)$ représentent respectivement les fractions molaires de l'oxyde et de l'hydroxyde alcalin. On peut montrer que, si x_0 est la fraction molaire initiale d'hydroxyde, la loi de variation du potentiel de l'électrode indicatrice d'ions O^{2-} en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau s'écrit

$$E = E^0 - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log \frac{4\,K_1\,x_0\,(OH^-) + p\,(H_2O) - \sqrt{p^2\,(H_2O) - 8\,K_1\,x_0\,(OH^-)\,p\,(H_2O)}}{8\,K_1}.$$

L'interprétation des résultats expérimentaux a permis la détermination des valeurs de K_1 avec une erreur relative de 10 à 20 % (imputable à l'imprécision des mesures et à la méthode de détermination).

TABLEAU I

Valeurs des constantes de dissociation d'un hydroxyde alcalin dans le mélange NaCl-KCl

t (°C)	K_1 (p en atm)	$\log K_1$ (p en atm)
737	$0{,}052 \pm 0{,}005$	$-1{,}28 \pm 0{,}05$
752	$0{,}052 \pm 0{,}010$	$-1{,}28 \pm 0{,}1$
767	$0{,}078 \pm 0{,}019$	$-1{,}10 \pm 0{,}1$
791	$0{,}105 \pm 0{,}013$	$-0{,}98 \pm 0{,}05$
817	$0{,}224 \pm 0{,}04$	$-0{,}65 \pm 0{,}06$

Les points représentatifs du $\log K_1$ en fonction de l'inverse de la température absolue, sont sensiblement alignés sur une droite dont l'équation a pu être déterminée par la méthode des moindres carrés

$$\log K_1 = 6{,}75 - \frac{8{,}15.10^3}{T} \quad (\textit{fig.}).$$

Cette formule permet de calculer $\log K_1$ avec une incertitude absolue comprise entre 0,1 et 0,2 unités.

Il nous a paru intéressant de comparer ces valeurs de la constante de dissociation à celles calculables à partir des données thermochimiques pour les réactions entre corps purs. Le solvant utilisé étant un mélange de chlorures de sodium et de potassium, quatre possibilités de dissociation de l'hydroxyde sont envisageables :

(I) $2\,NaOH \rightleftharpoons H_2O + Na_2O,$

(II) $2\,KOH \rightleftharpoons H_2O + K_2O,$

(III) $2\,NaOH + 2\,KCl \rightleftharpoons H_2O + K_2O + 2\,NaCl,$

(IV) $2\,KOH + 2\,NaCl \rightleftharpoons H_2O + Na_2O + 2\,KCl.$

Les grandeurs thermodynamiques nécessaires aux calculs sont celles fournies par Kubaschewski et Evans ([2]), à l'exception de la chaleur spécifique de la potasse, qui a été estimée au moyen de la règle de Dulong et Petit et prise égale à 22 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$.

Nous avons également supposé que les enthalpies libres des halogénures alcalins étaient égales aux enthalpies libres des corps purs.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Comparaison des constantes de dissociation des hydroxydes alcalins dans les mélanges NaCl-K Cl *fondus avec les valeurs calculées au moyen des données thermodynamiques*

T (K)	1000	1025	1050	1075	1010
Réaction I	— 5,03	—4,85	—4,69	—4,53	—4,38
Réaction II	— 7,10	—6,85	—6,65	—6,44	—6,26
Réaction III	—10,2	—9,85	—9,65	—9,4	—9,1
Réaction IV	— 1,91	—1,83	—1,73	—1,62	—1,545
Constantes expérimentales	— 1,48	—1,24	—1,02	—0,81	—0,61

Les valeurs obtenues montrent que c'est la réaction IV (dissociation de la potasse en oxyde de sodium et en eau) qui semble se produire. En effet, aux températures considérées, l'enthalpie libre de la potasse est plus faible que celle de la soude (respectivement, — 129,4 et

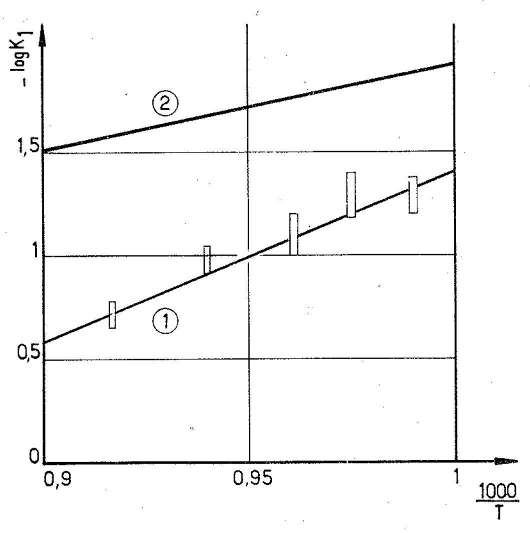


Fig. — Variation du logarithme de la constante de dissociation en fonction de l'inverse de la température absolue.
(1) Courbe expérimentale;
(2) Courbe calculée à partir des grandeurs thermodynamiques.

— 128,6 kcal.mol^{-1} à 1000 K). En revanche, celle de l'oxyde de sodium est plus petite que celle de l'oxyde de potassium (— 127 et — 119 kcal.mol^{-1}) et celle de KCl, plus petite que celle du NaCl (— 130,4 et — 122,5 kcal.mol^{-1}).

La courbe 2 de la figure représente la variation de log K_1 calculé à partir de ces données, en fonction de 1/T.

La différence observée peut être attribuée en partie à l'inexactitude des calculs thermodynamiques, causée par l'imprécision des valeurs numériques disponibles, mais surtout à des différences entre les coefficients d'activité des espèces dissoutes. Nous procédons actuellement à la détermination de ces grandeurs, qui doivent permettre la prévision des diagrammes potentiel/p O^{2-} de divers couples métal-oxydes métalliques.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) R. Combes, J. Vedel et B. Trémillon, *Analytical Letters*, 3 (10), 1970, p. 523.
(2) O. Kubaschewski et E. L. Evans, *La Thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

Laboratoire de Chimie analytique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude de l'acide méthylarsonique et de quelques sels simples ou complexes.* Note (*) de MM. **Jack Gillet**, **Gérard Huyge-Tiprez**, **Jacques Nicole** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'acide méthylarsonique $CH_3AsO_3H_2$ est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont déterminées par pHmétrie à la température de 25°C et à diverses forces ioniques.
L'interaction de cet acide avec divers cations bivalents (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) lors de l'addition de soude ou de son sel disodique avec les mêmes cations met en évidence des sels simples ou complexes selon l'ion métallique considéré.

Parmi les nombreux dérivés organiques de l'arsenic, les acides arsoniques de formule générale $RAsO_3H_2$ ont fait l'objet de nombreuses études tout particulièrement dans le domaine de la complexation des cations tétravalents [1]. Cependant, malgré le développement de ses applications industrielles, peu de travaux concernent l'acide méthylarsonique $CH_3AsO_3H_2$ [6] ou ses sels [[2], [3]], à l'exception du sel disodique (arrhénal) connu pour ses utilisations pharmaceutiques et du sel cuivrique en tant que fongicide [4].

L'acide méthylarsonique s'obtient par échange d'ions ou par acidification du sel disodique, lui-même préparé par méthylation, à l'aide de l'iodure de méthyle, de l'arsénite de sodium Na_3AsO_3 selon la réaction [5] :

$$Na_3AsO_3 + CH_3I \rightarrow Na_2CH_3AsO_3 + NaI$$

Le méthylarsonate disodique est séparé de l'iodure de sodium par cristallisation dans l'alcool éthylique.

La pHmétrie permet la détermination des deux constantes apparentes d'acidité de $CH_3AsO_3H_2$ pour des forces ioniques I allant de $2,5.10^{-2}$ à 10^{-1} M/l (milieu $NaNO_3$), à la température de 25°C pour une concentration en acide de 2.10^{-3} M/l.

Le tableau donne les valeurs des constantes apparentes ainsi que les constantes thermodynamiques obtenues par extrapolation à force ionique nulle.

Tableau

I........	$2,5.10^{-2}$	5.10^{-2}	$7,5.10^{-2}$	10^{-1}	0
pk_1..........	4,42	4,38	4,35	4,31	4,46
pk_2..........	8,35	8,29	8,26	8,24	8,38

Les composés formés par interaction des solutions d'acide méthylarsonique et de cations métalliques lors de l'addition de soude ou des

solutions de $Na_2CH_3AsO_3$ avec les mêmes cations peuvent se classer en deux groupes :

— les composés du type MCH_3AsO_3 obtenus quel que soit le rapport $M^{2+}/CH_3AsO_3^{--}$;

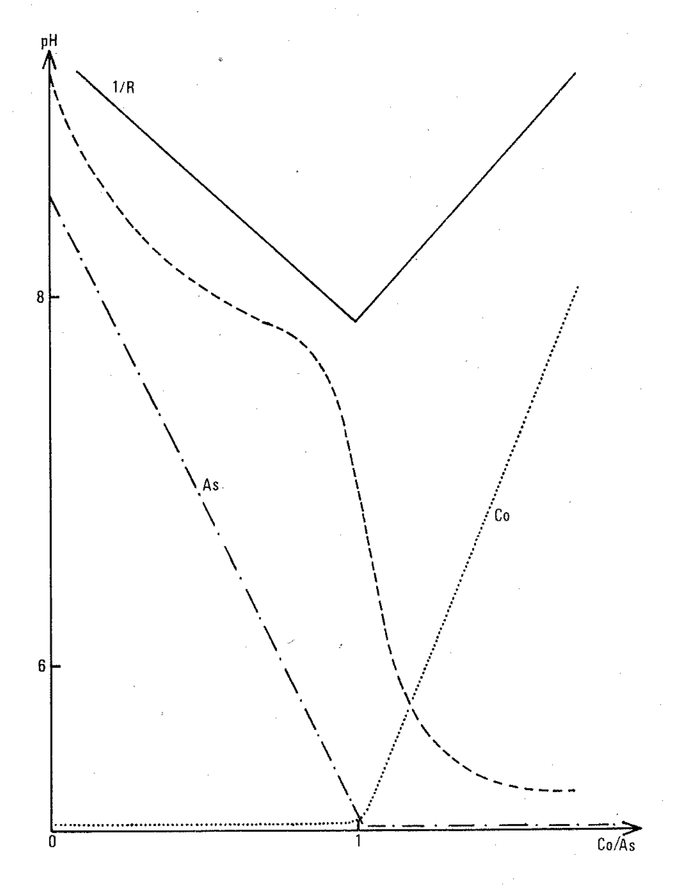


Fig. 1. — Variations de pH, de conductance et bilans analytiques lors de l'addition de cobalt au méthylarsonate de sodium.

— les composés contenant, en plus de M^{2+} et $CH_3AsO_3^{=}$, des groupements NO_3^- ou OH^- et obtenus pour des rapports $M^{2+}/CH_3AsO_3^{--}$ définis.

Le premier groupe concerne les ions Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} dont les interactions avec le groupement $CH_3AsO_3^{--}$ se font, soit à 60°C (Co^{2+}, Ni^{2+}), soit à 25°C (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}).

L'addition d'ions métalliques aux solutions de méthylarsonate de sodium et l'addition inverse conduisent aux mêmes composés MCH_3AsO_3 peu

solubles. Les courbes obtenues sont semblables pour tous les cations et la figure 1, relative au cobalt, donne simultanément les variations de pH et de conductance et les bilans analytiques de l'arsenic et du cobalt en solution.

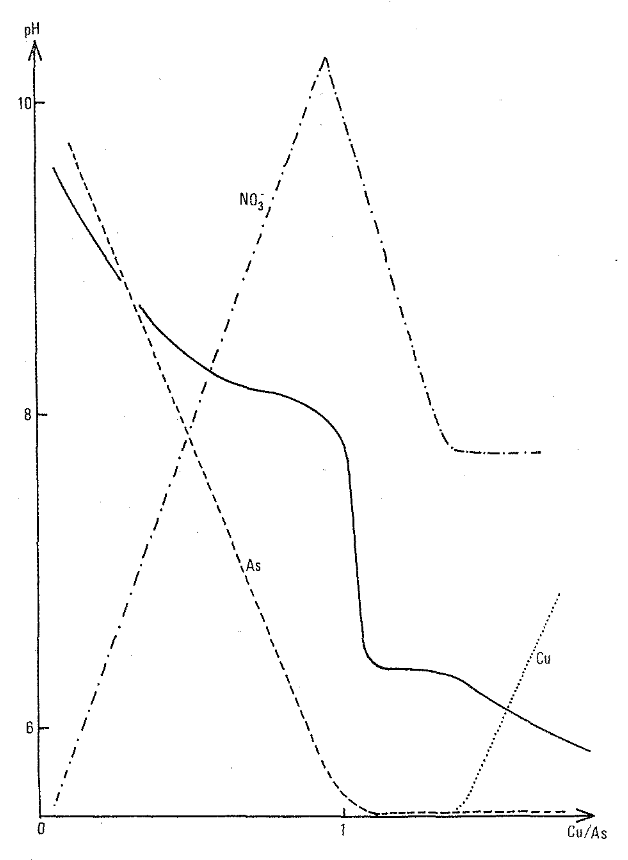


Fig. 2. — Variations de pH et bilans analytiques lors de l'addition de cuivre au méthylarsonate de sodium.

La neutralisation par la soude de mélanges $CH_3AsO_3H_2$-M^{2+} dans différents rapports provoque la précipitation des composés MCH_3AsO_3 à des pH variables selon le cas considéré (pH 7,4-7,5 pour Ni^{2+} et Co^{2+}; pH 5,1 pour Cd^{2+}; pH 6 pour Pb^{2+} et Zn^{2+}). Pour des rapports $M^{2+}/CH_3AsO_3H_2$ supérieurs à 1, dès la fin de précipitation du méthylarsonate correspondant, l'excès d'ions métalliques se retrouve sous forme d'hydroxyde. Quel que soit le cation, pour des rapports $M^{2+}/CH_3AsO_3H_2$ identiques, les courbes obtenues sont semblables.

L'interaction des ions $CH_3AsO_3^{--}$ et Cu^{2+} conduit aux composés du second groupe. Indépendamment du sens d'addition des réactifs, deux composés précipitent successivement, contenant $CH_3AsO_3^{--}$ et Cu^{2+} dans le rapport 1/1 et $CH_3AsO_3^{--}$, Cu^{2+} et NO_3^- dans les proportions 3/4/2.

La figure 2 montre les variations de pH et les bilans analytiques pour $CH_3AsO_3^{--}$, Cu^{2+} et NO_3^- lors de l'addition de Cu^{2+} à $CH_3AsO_3^{--}$.

Par addition de soude à des mélanges $CH_3AsO_3H_2$-Cu^{2+} en proportions variables, plusieurs précipités sont obtenus suivant les proportions initiales de réactifs :

— Pour $Cu^{2+}/CH_3AsO_3H_2$ supérieurs à 5, le groupement $CH_3AsO_3^{--}$ n'intervient pas; un seul composé se forme, ne contenant que Cu^{2+}, NO_3^-, OH^- : nitrate basique de cuivre $[Cu \mid Cu(OH)_2 \mid_3](NO_3)_2$;

— Pour $Cu^{2+}/CH_3AsO_3H_2$ compris entre 5 et 1,33, en plus du nitrate basique de cuivre, deux précipités se forment successivement en fonction de la quantité de soude ajoutée : $Cu_4(CH_3AsO_3)_3(NO_3)_2$, $Cu_4(CH_3AsO_3)_3(OH)_2$;

— Pour $Cu^{2+}/CH_3AsO_3H_2$ inférieurs à 0,8, un seul composé précipite, contenant uniquement $CH_3AsO_3^{--}$ et Cu^{+2} : $Cu(CH_3AsO_3)$.

Pour des rapports intermédiaires, les précipités précédents peuvent coexister en proportions variables.

Tous les composés solides obtenus sont étudiés par spectrophotométrie infrarouge, rayons X et thermogravimétrie. Tous sont des hydrates et présentent, en infrarouge, les bandes de $CH_3AsO_3^{--}$ (600 à 1000 cm^{-1}) et de H_2O avec, de plus, celles de OH^- ou NO_3^- dans certains cas. En général, ils se déshydratent entre 80 et 130°C en une seule étape, sauf $ZnCH_3AsO_3$ qui perd en deux stades ses quatre molécules d'eau. A partir de 270°C, la molécule organique se décompose en As_2O_3.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) Kyrs, Pistek et Selucky, *Coll. Czech. Chem. Comm*, 32, (2), 1967, p. 747.
(2) Pietsch, *Mikrochim. Acta*, 1958, p. 220.
(3) Baumgartel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1960, p. 255.
(4) Stevens et Neuville, Brevet U. S. 3056.670, 1962.
(5) Grick et Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 807.
(6) Amayurova et Chermokal'skii, *Zuhr. Obschei. Khimie*, 9, (36), 1966, p. 1677.

Laboratoire de Chimie analytique,
École Nationale Supérieure de Chimie,
B. P. n° 40,
59-*Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de l'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine)*. Note (*) de MM. **Marc Alleaume**, **Michel Gadret** et **Michel Goursolle**, présentée par M. Jean Wyart.

L'éthionamide est utilisé en thérapeutique, sous forme de base et sous forme de chlorhydrate, comme tuberculostatique.

Dans des Notes précédentes nous avons décrit les structures du chlorhydrate et du bromhydrate d'éthionamide [(1), (2)]. Celle de la base correspondante, que nous rapportons ici, diffère non seulement par le groupe de symétrie et par l'organisation cristalline mais aussi par la configuration moléculaire.

L'éthionamide base (en solution dans l'acétone) cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres de la maille cristalline sont les suivants :

$$a = 8{,}83_2\ \text{Å}, \qquad b = 14{,}99_6\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}91_8\ \text{Å}, \qquad \beta = 128°36'.$$

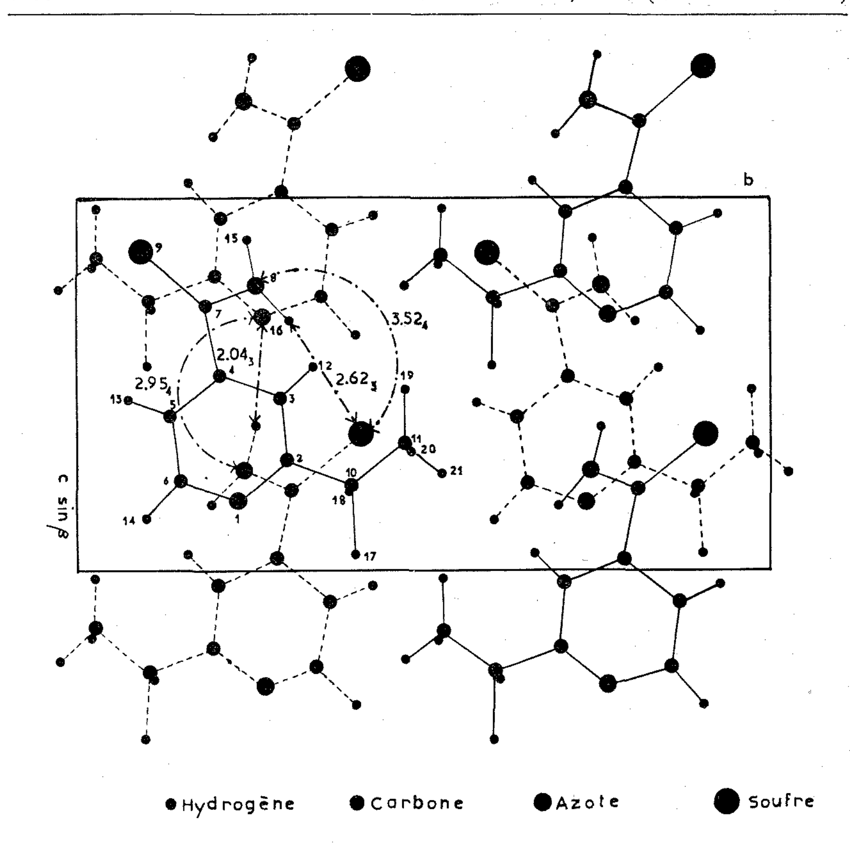
Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : C/c.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées par un diffractomètre automatique.

TABLEAU I

	x	y	z	B ($Å^2$) ISO
N_1	0,238 44	0,233 25	0,827 04	2,817
C_2	0,227 31	0,302 93	0,712 79	2,472
C_3	0,228 43	0,290 99	0,539 17	2,626
C_4	0,238 27	0,205 06	0,478 33	2,518
C_5	0,247 20	0,133 79	0,595 81	3,005
C_6	0,247 73	0,151 11	0,767 99	3,242
C_7	0,233 34	0,189 49	0,288 50	2,773
N_8	0,299 23	0,253 62	0,236 75	3,138
S_9	0,139 76	0,095 36	0,141 87	3,060
C_{10}	0,209 69	0,392 75	0,784 59	3,712
C_{11}	0,204 49	0,473 24	0,666 32	4,597
H_{12}	0,216 57	0,342 20	0,457 36	2,288
H_{13}	0,243 24	0,073 16	0,536 85	4,595
H_{14}	0,251 51	0,100 18	0,870 27	4,954
H_{15}	0,288 58	0,248 14	0,114 75	6,839
H_{16}	0,362 73	0,305 07	0,322 78	4,716
H_{17}	0,324 36	0,397 90	0,959 14	5,195
H_{18}	0,086 69	0,391 19	0,778 39	4,596
H_{19}	0,097 40	0,471 63	0,512 16	4,863
H_{20}	0,334 44	0,477 08	0,676 73	7,681
H_{21}	0,211 06	0,527 80	0,733 20	3,924



Une étude des sections de la fonction de Patterson a permis de localiser l'atome de soufre et deux atomes de carbone voisins.

Les sections de la densité électronique obtenues en attribuant aux facteurs de structure les phases correspondant à ces premières coordonnées atomiques, ont révélé les autres atomes de la molécule.

TABLEAU II

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
N_1......	0,0 1897	0,003 24	0,018 15	—0,000 19	0,026 36	—0,000 42
C_2......	0,015 25	0,002 79	0,017 42	—0,001 19	0,021 14	—0,000 39
C_3......	0,016 89	0,002 48	0,017 59	—0,000 57	0,023 72	—0,000 57
C_4......	0,013 64	0,002 57	0,016 53	—0,001 17	0,019 33	—0,000 51
C_5......	0,021 15	0,002 37	0,021 14	—0,000 11	0,029 85	—0,000 06
C_6......	0,020 35	0,003 00	0,019 60	0,001 94	0,027 01	—0,000 43
C_7......	0,014 62	0,002 42	0,017 67	—0,000 06	0,020 42	0,000 64
N_8......	0,023 90	0,003 21	0,020 56	—0,002 46	0,033 86	—0,003 66
S_9......	0,023 02	0,002 23	0,021 65	—0,002 65	0,031 62	—0,001 25
C_{10}.....	0,024 96	0,003 16	0,025 40	—0,002 02	0,035 78	0,000 81
C_{11}.....	0,029 97	0,002 66	0,033 67	—0,003 35	0,044 61	—0,001 40

L'affinement sur les positions et sur les coefficients d'agitation thermique anisotrope, effectué sur ordinateur « I. B. M. » 360-44 a conduit aux résultats des tableaux I et II.

La valeur du facteur de reliabilité s'est abaissée jusqu'à $R = 0{,}029_2$ après correction d'extinction secondaire.

La figure représente la projection suivant [100].

Le calcul des distances intermoléculaires montre l'existence de deux types de liaison hydrogène N—H...N (2,95 Å) et N—H...S (3,52 Å). Les liaisons du type NH...N entraînent l'existence de chaînes moléculaires parallèles à [001].

Les liaisons N—H...S associent entre elles ces chaînes pour constituer des feuillets parallèles au plan (010).

Nous avons entrepris la comparaison approfondie avec les structures des chlorhydrate et bromhydrate d'éthionamide, d'une part et, d'autre part, avec celle des bases homologues inférieures et supérieures de l'éthionamide [(1) à (5)].

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) J.-C. Colleter et M. Gadret, *Act. Cryst.*, B, 24, 1968, p. 513.
(2) J.-C. Colleter et M. Gadret, *Act. Cryst.*, B, 24, 1968, p. 519.
(3) J.-C. Colleter et M. Gadret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3463.
(4) J.-C. Colleter, M. Gadret et M. Goursolle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1754.
(5) J.-C. Colleter, M. Gadret et M. Goursolle, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1510.

Laboratoire de Chimie analytique
de la Faculté de Pharmacie
de Bordeaux II
et Laboratoire de Cristallographie
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nitruration du germanium pulvérulent par l'ammoniac.* Note (*) de M. **Jean-Claude Labbe**, Mlle **Françoise Duchez** et M. **Michel Billy**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'action de l'ammoniac sur le germanium, qui conduit à la phase α du nitrure Ge_3N_4 à partir de 700°C, est régie par un processus de germination en chaîne dont l'énergie d'activation (95 kcal/mole) est liée à l'énergie de cohésion du réseau de germanium. La réaction devient incomplète au-delà de 780°C par suite de la dissociation du nitrure de germanium.

Le nitrure de germanium peut être obtenu, soit par dégradation thermique [1] de l'imide $Ge(NH)_2$, soit par action de l'ammoniac sur le dioxyde GeO_2 [2] ou sur le germanium élémentaire

$$3\,Ge + 4\,NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6\,H_2. \quad \text{(I)}$$

Selon Morey et Johnson [3], cette réaction se développerait entre 600 et

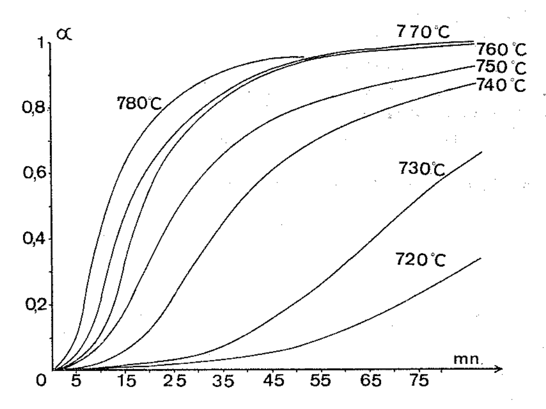


Fig. 1. — Nitruration isotherme du germanium en courant d'ammoniac au-dessous de 780°C.

750°C, température limite mentionnée par Popper et Ruddlesden [4], puis par Gilles [5] pour la préparation du nitrure. En fait, les conditions de nitruration du germanium sont encore mal définies et il n'existe, en particulier, aucune donnée sur la cinétique de la réaction (I).

Nous l'avons étudiée par thermogravimétrie entre 720 et 880°C à partir d'un germanium de pureté électronique (99,999 %), à l'état de poudre (30 à 40 μ) et de surface spécifique 0,33 m^2/g. L'augmentation de poids des échantillons en courant d'ammoniac de 13 l/h, rapportée à celle prévue pour la formation du nitrure Ge_3N_4, permet de définir à tout instant le degré d'avancement α de la réaction. Nos isothermes ont été reproduites sur les figures 1 et 2.

On voit que la réaction, très lente au-dessous de 720°C, est favorisée par une élévation de température, mais la nitruration devient incomplète à partir de 780°C (*cf. fig.* 2); le nitrure de germanium ne se forme même plus au-delà de 880°C. De tels tésultats sont liés à la stabilité du nitrure Ge_3N_4 dont la décomposition, déjà sensible à 800°C, s'accélère fortement au-dessus de 850°C, comme nous l'avons montré par ailleurs ([6]). Il faut donc admettre que la formation du nitrure est contrariée par sa dissocia-

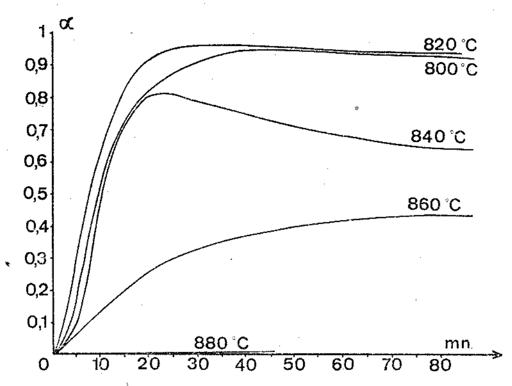


Fig. 2. — Nitruration du germanium sous courant d'ammoniac au-delà de 780°C.

tion aux températures élevées, le germanium ainsi formé étant susceptible de se renitrurer sous courant d'ammoniac :

$$Ge \underset{(1)}{\rightarrow} Ge_3N_4 \underset{(2)}{\overset{(3)}{\leftrightarrows}} Ge.$$

En appliquant les raisonnements de cinétique homogène à ce système où interviennent trois étapes concurrentes, on interprète aisément l'allure des isothermes de la figure 2, en particulier, l'existence des maximums et de leur déplacement vers l'origine lorsque s'élève la vitesse de dissociation du nitrure avec la température. A 880°C, cette vitesse est suffisamment élevée pour interdire la nitruration du germanium.

Aux températures inférieures à 780°C, pour lesquelles la nitruration du germanium est totale (*cf. fig.* 1), les courbes cinétiques présentent une allure sigmoïde dont l'étape inductive d'accélération correspond manifestement à un régime de germination. Afin de préciser les phénomènes, nous avons étudié par micrographie l'évolution des grains de germanium au début de la réaction. L'expérience montre que l'ammoniac attaque le germanium en des points singuliers, avec pulvérisation des grains, la surface spécifique mesurée par la méthode B. E. T. au krypton ([7]) passant de 0,33 à 2,34 m^2/g après nitruration. On peut donc admetter que chaque

germe en cours de développement à la surface du germanium exerce des forces de contraintes qui provoquent des fissures et l'apparition de nouvelles surfaces sur lesquelles se développent de nouveaux germes. Un tel processus de germination en chaîne se traduit par la loi de Prout et Tompkins ([8]) :

$$\log \frac{\alpha}{1 - \dfrac{\alpha}{2\alpha_i}} = \text{Cte} + \text{K}\, t,$$

où α_i désigne le degré d'avancement au point d'inflexion des courbes

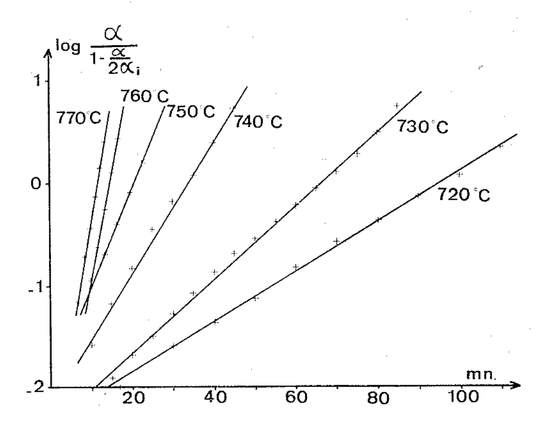


Fig. 3. — Loi de germination en chaîne ($0 < \alpha < 2\,\alpha_i$).

cinétiques $\alpha(t)$. Cette loi est effectivement vérifiée pour l'ensemble de notre réseau d'isothermes, comme le montrent les représentations linéaires de la figure 3.

La détermination des pentes de ces droites permet d'accéder aux constantes de vitesse K, l'influence de la température se traduisant par l'équation

$$\log \text{K} = -\frac{20\,970}{\text{T}} + 17{,}7.$$

Par identification avec l'expression d'Arrhenius, on en déduit l'énergie d'activation relative au processus de germination, avec E = 95,8 kcal/mole. Une valeur aussi élevée est conforme au mécanisme proposé puisque la nucléation en chaîne avec rupture des grains est liée en fait à l'énergie de cohésion du réseau du germanium.

En ce qui concerne les produits de la réaction, on note la formation presque exclusive de la variété α du nitrure Ge_3N_4, comme l'attestent les résultats d'analyse obtenus par diffractométrie des rayons X.

T (°C)...............	720	730	740	750	760	770	780	800	820	840
α-Ge_3N_4 (%).........	85	89	88	95	87	88	91	92	92	87

Les pourcentages qui fluctuent entre 85 et 95 % sont indépendants de la température, un recuit prolongé (100 h) en courant d'ammoniac n'entraînant par ailleurs aucune évolution des teneurs en nitrure α ou β. En revanche, l'influence du débit d'ammoniac paraît certaine, une diminution de ce dernier favorisant la formation de la phase α. Comme le nitrure β s'obtient à l'état pur par réaction du système GeO_2/NH_3 (9), il y a tout lieu de penser que cette phase β est stabilisée en présence de traces d'oxyde, d'oxygène ou de vapeur d'eau. La présence de telles impuretés plus ou moins éliminées à travers le banc de purification de l'ammoniac expliquerait les fluctuations des teneurs en nitrure α selon les essais; une meilleure purification due à un débit gazeux plus lent favoriserait la formation de la phase α.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) R. Schwarz et P. W. Schenk, *Chem. Ber.*, 63B, 1929, p. 296.
(2) W. C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 5160.
(3) G. H. Morey et W. C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3603.
(4) P. Popper et S. N. Ruddlesden, *Nature*, 179, 1957, p. 1129.
(5) J. C. Gilles, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfractaires*, 2, (3), 1965, p. 237.
(6) M. Billy et J.-Cl. Labbe, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 813.
(7) Thomy, *Thèse*, Nancy, 1968.
(8) E. G. Prout et F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 488.
(9) J.-Cl. Labbe, *Thèse*, Bordeaux, nº 869, 1971, p. 50.

Université de Limoges,
Laboratoire de Chimie minérale
et Cinétique hétérogène,
123, rue Albert-Thomas,
87-Limoges,
Haute-Vienne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Dégradation du pentoxynitrate de plomb hydraté par le dioxyde de carbone. Influence sur l'analyse thermique de cet oxynitrate.* Note (*) de MM. **Jacques J. P. Martin**, **Bruno Despagne** et Mme **Claudine Martin-Lefèvre**, présentée par M. Paul Bastien.

Le pentoxynitrate de plomb hydraté se transforme lentement, à la température ambiante, en monoxydicarbonate hydraté sous l'influence du dioxyde de carbone contenu dans l'air. L'analyse thermique effectuée en atmosphère d'azote conduit à attribuer à cet oxynitrate la formule $Pb(NO_3)_2$, 5 PbO, 4/3 H_2O.

Nous avons effectué, à intervalles réguliers d'une journée l'analyse thermique différentielle d'une préparation de pentoxynitrate de plomb hydraté conservé sur chlorure de calcium en dessiccateur. Le diagramme de diffraction aux rayons X de ce solide présente les raies caractéristiques suivantes :

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 3{,}336,\quad 2{,}794,\quad 3{,}264,\quad 8{,}47$$

$$\frac{I}{I_0} = \quad 100,\quad 77,\quad 76,\quad 59$$

L'analyse thermique différentielle effectuée au cours des trois premiers jours suivant la préparation fait apparaître un pic endothermique dû à la transformation du pentoxynitrate hydraté en pentoxynitrate anhydre. Le maximum d'intensité de ce pic se situe à 197°C.

Puis le pic s'élargit et après six jours, il présente, en plus, un épaulement à la base enregistré entre 230 et 250°C. Cependant, le diffractogramme X du composé initial est toujours caractéristique du pentoxynitrate de plomb hydraté.

Après 10 jours, l'épaulement signalé précédemment est plus marqué mais le diffractogramme X du composé n'est toujours pas altéré.

Après 20 jours, on observe un dédoublement du pic. Les températures correspondant aux maximums d'intensité des deux pics sont 187 et 222°C. Le diffractogramme X du composé initial présente les raies de diffraction du pentoxynitrate de plomb hydraté et deux raies supplémentaires de faible intensité

$$d_{hkl}\,(\text{Å}) = 2{,}62,\quad 3{,}60$$

Le pentoxynitrate préparé depuis vingt jours est sorti du dessiccateur et laissé à l'air libre pendant dix jours. Le diagramme d'analyse thermique différentielle du solide présente alors deux pics endothermiques dont les maximums d'intensité se situent à 185 et 220°C. Le diffractogramme X du composé initial ne présente plus les raies caractéristiques du pentoxy-

nitrate de plomb hydraté mais s'identifie à celui relevé dans les fiches de l'A. S. T. M. et correspondant à l'oxycarbonate $2\,CO_3Pb$, PbO, H_2O :

$$d_{hkl}(\text{Å}) = 2{,}623, \quad 3{,}290, \quad 3{,}61$$

$$\frac{I}{I_0} = 100, \quad 90, \quad 90$$

Il apparaît donc que le dioxyde de carbone contenu dans l'air réagit avec le pentoxynitrate de plomb hydraté à la température ordinaire ($20 \pm 3^{\circ}$C) et provoque sa transformation en monoxydicarbonate de plomb hydraté.

L'analyse thermique différentielle permet de détecter cette réaction dès le sixième jour après la préparation du pentoxynitrate alors que l'analyse aux rayons X ne permet d'observer le phénomène qu'après vingt jours. Cependant, l'action du dioxyde de carbone devant débuter dès que le pentoxynitrate est en présence de l'air ambiant, il est indispensable de préparer, laver, sécher, conserver et effectuer les analyses de cet oxynitrate à l'abri de CO_2.

Ainsi peut s'expliquer, pour une grande part, la divergence des résultats obtenus par différents auteurs qui attribuent au pentoxynitrate de plomb hydraté les formules $Pb(NO_3)_2$, $5\,PbO$, H_2O ou $3/2\,H_2O$ ([1]); $Pb(NO_3)_2$, $5\,PbO$, $2\,H_2O$ [([2]), ([3])]; $Pb(NO_3)_2$, $5\,PbO$, $3\,H_2O$ ([4]).

Pour notre part, l'analyse thermogravimétrique effectuée sous atmosphère d'azote nous a conduits à lui attribuer la formule $Pb(NO_3)_2$, $5\,PbO$, $4/3\,H_2O$.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

([1]) J. Heubel, *Ann. Chim.*, 4, (12), 1949, p. 699.
([2]) A. Nicol, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 811.
([3]) H. Brusset, J. J. P. Martin et Ch. Peltier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1127.
([4]) A. Kirmann et A. Krattiger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 225.

*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75-Paris, 5*e
et
*École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5*e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de méthoxydichlorophényl*-1, *n-butyl*-3 *urée*. Note (*) de M. **Henri Zamarlik**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons fait la synthèse d'une nouvelle série de N'-dichloroanisol-N''-*n*-butylsulfonylurée à partir des sulfochlorures, en passant par les sulfonamides correspondants soumis à l'action du *n*-butylisocyanate.

Nous avons préparé à partir des dichlorophénols, les éthers méthyliques. Ces derniers servent de produit de départ pour obtenir successivement le sulfochlorure, le sulfonamide et enfin la *n*-butylsulfonylurée. Nous résumons les différentes étapes :

I (Cl, OCH_3, Cl) $\xrightarrow[\text{en excès}]{HSO_3Cl}$ II (Cl, OCH_3, Cl, SO_2Cl) $\xrightarrow{NH_4OH}$ III (Cl, OCH_3, Cl, H_2NO_2S)

III $\xrightarrow[\text{2) } O=C=N-(CH_2)_3-CH_3]{\text{1) } K_2CO_3 \text{ dans l'acétone}}$ IV (Cl, Cl, OCH_3, $SO_2NH-C(=O)-NH(CH_2)_3CH_3$)

Les dichlorophénols 2.3, 3.4, 2.5 et 3.5 sont préparés par hydrolyse du sulfate de diazonium correspondant, selon les méthodes indiquées dans la littérature [(1), (2)]. Nous avons obtenu de meilleurs rendements (70-80 %) en suivant le mode opératoire ci-après. La dichloroaniline est diazotée dans une solution aqueuse de H_2SO_4, en ayant pris soin de faire finement cristalliser le sulfate. Après addition d'une solution de $NaNO_2$ entre 0-5°C, ce mélange est versé doucement dans une solution chauffée à 130-140°C contenant en proportions égales H_2SO_4, H_2O et Na_2SO_4. Le phénol est entraîné à la vapeur au cours de sa formation puis extrait et distillé. Le dichloro-2.6 phénol est préparé selon (3).

La méthylation des phénols s'effectue de façon classique : on dissout 0,1 mole de phénol dans 200 cm^3 de H_2O, 0,12 mole de NaOH et 0,11 mole de sulfate de méthyle sont ajoutés à froid, le mélange est alors porté à reflux puis traité comme d'habitude.

Le dérivé sulfochloré se prépare par action de HSO_3Cl (5 cm^3) sur l'éther liquide (1 g) ou en solution dans $HCCl_3$ s'il est solide (4). On laisse revenir à température ordinaire, puis on verse sur de la glace. Le sulfochlorure précipite ou est obtenu après évaporation du solvant. Il est recristallisé dans le mélange éther de pétrole, benzène. Pour le dichloro-2.6 anisole, il se produit en même temps une déméthylation, réaction actuellement étudiée (5) et cause d'un mauvais rendement.

Le sulfonamide se prépare en chauffant 5 mn à ébullition 1 g de sulfochlorure et 10 ml de NH_4OH concentré. Après addition d'eau, on filtre, purifie par dissolution dans NaOH 3 N en chauffant au besoin, puis on reprécipite le sulfonamide par addition de HCl. Il est recristallisé dans un mélange d'eau et d'alcool, riche en alcool.

Pour effectuer la dernière étape III-IV, nous avons utilisé pour tous les composés, la méthode suivante d'après ([6]) : à 4,5 g de sulfonamide, K_2CO_3 10 g dans 100 cm^3 d'acétone chauffés à reflux 4 h, sont ajoutés 2,5 g de *n*-butylisocyanate, puis le mélange est porté à reflux 8 h. Le solvant chassé, le résidu est dissous dans H_2O, puis acidifié par HCl. Le précipité obtenu, filtré, est redissous dans NH_4OH 2 N et reprécipité par addition de HCH_3CO_2. Il est enfin recristallisé dans l'eau et l'alcool. Une autre méthode selon ([7]) consiste à faire agir en premier le chloroformiate d'éthyle sur le sulfonamide en présence de K_2CO_3, puis en second la *n*-butylamine sur le N-sulfonylcarbamate obtenu, mais cette voie est moins pratique.

TABLEAU

Éther —OCH_3 ([1]) position de Cl			Sulfochlorure (position de —SO_2Cl)			Sulfonamide (analyse bonne)		Sulfonylurée N-butyl (analyse théorique : C, 49,28; H 4,50; N 7,74)		
Position de Cl	Rdt (%)	É (mm Hg par °C)	Rdt (%)		F (°C)	Rdt (%)	F (°C)	Rdt (%)		F (°C)
2–3	80	115–116/$_{12}$	60	—4	91–92	60	212	70	40,28; 4,48; 7,85	170
3–4	70	105–110/$_{11}$	70	—6	168	70 (*)	206	70	40,35; 4,49; 7,98	178–180
2–4	80	104–105/$_{10}$	90	—6	90	50	208	50	40,65; 4,43; 7,94	248
2–5	50	102/$_{10}$	70	—4	76	50	224	60	40,86; 4,61; 7,92	226
3–5	70	97/$_{10}$	60	—4	88	70	189	40	40,41; 4,67; 7,60	168
2–6	80	77–78/$_{10}$		—4		5	138	–	Non préparé	–

(*) Litt. ([10]).

Enfin nous avons hydrolysé le dichloro-2.4 anisolsulfochlorure en acide sulfonique et fait le sel d'aniline pour tenter d'étendre la réaction de pyrolyse des sels d'aniline d'acides arylsulfoniques déjà étudiée [([8]), ([9])], ressemblant au « Backing process » que permet d'obtenir les acides aminobenzènesulfoniques à partir des sulfates d'amines. Dans ce cas la pyrolyse du sel d'aniline entre 250 et 270° ne nous a pas permis d'obtenir de l'acide sulfa-

nilique. Il fond à 250°C; analyse théorique : calculé %, C 44,57; H 3,71; N 4.00; trouvé %, C 44,5; H 3,84; N 3,84. Il est obtenu après addition de 0,27 g d'aniline à 0,9 g de sulfochlorure, hydrolysé par 15 cm³ H_2O, concentré à sec et dissous dans 5 cm³ de C_2H_6OH. Il est recristallisé dans un mélange alcool-acétone 20/80.

Dans le tableau nous résumons les résultats obtenus : caractéristiques et rendements (Rdt) des éthers, sulfochlorures, sulfonamides et sulfonylurée. Le point de fusion (F) est pris sur banc de Köfler.

La synthèse de dichloroanisolsulfochlorures et de leurs dérivés : sulfonamides et *n*-butylsulfonylurées, est faite.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) F. Holleman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 37, 1918, p. 102-104.
(2) M. Kohn et S. Kink, *Monats. Chem.*, 57, 1931, p. 73-79.
(3) D. S. Tarbell et coll., *Organic Syntheses*, V, III, p. 267.
(4) E. H. Huntress et F. H. Carten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 511 et 603.
(5) H. Zamarlik (à paraître).
(6) U. S. P. n° 2.968.158, *Chemical Abstracts*, 55, 1961, p. 13378 *g*.
(7) C. Cassidy, R. Donald et coll., *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 928.
(8) H. Zamarlik et F. Tatibouët, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1801.
(9) H. Zamarlik, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 497-514.
(10) J. W. Beech, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 212-226.

Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences,
45-Orléans 02, Loiret.

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-xylosylation de la vitexine : synthèse de la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 apigénine et comparaison avec les vicénines de* Vitex lucens. Note (*) de Mlle **Marie-Louise Bouillant** et M. **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

La C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 apigénine a été synthétisée par C-xylosylation de la vitexine. Ses propriétés chromatographiques sont identiques à celles de la vicénine-1 de *Vitex lucens*. Son isomérisation acide donne plusieurs produits, dont le principal présente les mêmes propriétés chromatographiques que la vicénine-3 de *Vitex lucens*.

Seikel, Chow et Feldman ([1]) ont donné le nom de vicénines aux di-C-glycosylapigénines qu'ils ont mises en évidence dans les extraits du bois de *Vitex lucens*, mais ces composés ont été seulement caractérisés par leurs spectres ultraviolets et leurs propriétés chromatographiques. La présence, dans les mêmes extraits, de O-xylosides de la vitexine (C-glucosyl-8 apigénine) (I) nous a fait supposer que les vicénines-1 et 3 pourraient être des C-xylosyl C-glucosyl apigénines.

Ayant précédemment réalisé la synthèse de la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 acacétine (III) par C-xylosylation du cytisoside (C-glucosyl-8 acacétine) (II) ([2]), sans avoir pu mettre en évidence son isomérisation acide, nous avons donc étudié la C-xylosylation de la vitexine dans le double but de comparer les produits obtenus aux vicénines naturelles et d'examiner leur comportement vis-à-vis de l'isomérisation acide.

(VI)

(I)	$R_1 = R_3 = H$,	R_2 = β-D-glucopyrannosyl;	
(II)	$R_1 = H$,	R_2 = β-D-glucopyrannosyl,	$R_3 = CH_3$;
(III)	R_1 = β-D-xylopyrannosyl,	R_2 = β-D-glucopyrannosyl,	$R_3 = CH_3$;
(IV)	R_1 = β-D-xylopyrannosyl,	R_2 = β-D-glucopyrannosyl,	$R_3 = H$;
(V)	R_1 = β-D-glucopyrannosyl,	R_2 = β-D-xylopyrannosyl,	$R_3 = H$.

Nous avons traité selon notre technique habituelle 500 mg (1,1 mmol) de vitexine (I) (extraite du bois de *Vitex lucens*) ([3]) en solution dans le méthanol (30 cm^3) en présence de méthylate de lithium (210 mg de Li) par 11 g (30 mmol) d'α-bromotriacétyl-2.3.4 D-xylopyranose à la température ordinaire.

Le mélange réactionnel évaporé, repris par l'eau, est extrait au butanol. La phase aqueuse est hydrolysée à froid par HCl 2 N pendant une nuit, puis extraite au butanol. Les phases butanoliques réunies, évaporées, sont hydrolysées par HCl 2 N (100 cm^3) au bain-marie bouillant pendant 2 h 30 mn. Après évaporation à sec, le résidu est repris par le méthanol 50 % et l'extrait est chromatographié sur une colonne de polyamide qui est éluée successivement par l'eau (500 cm^3), le méthanol 20 % (100 cm^3) et le méthanol 50 % (300 cm^3) par fractions de 25 cm^3.

La C-β-D-*xylopyrannosyl*-6 C-β-D-*glucopyrannosyl*-8 *apigénine* (IV) a été obtenue à partir des fractions 31 à 50 sous forme de cristaux jaune clair (MeOH 20 %), F 234-236° (15 mg).

Les propriétés chromatographiques sur papier « Whatman » n° 1 : R_f 0,22 dans BAW (4 : 1 : 5); 0,29 dans AcOH 2 %, et sur couche mince de gel de silice : R_f 0,19 dans le mélange acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80 : 12 : 10 : 5) (APEM), sont celles d'un diglycoside d'apigénine.

Le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 272 et 335 nm (log ε 4,26 et 4,28), déplacé par NaOAc : 283, 301 (i) et 386 nm, et par $AlCl_3$: 279, 304, 342 et 383 nm, montre que les hydroxyles en 7, 5 et 4′ sont libres.

Le spectre infrarouge (KBr) est nettement différent de celui de la di-C-β-D-glucopyrannosyl-6.8 apigénine dans la région 1000-1150 cm^{-1}.

Le spectre de RMN (100 MHz, $\delta^{TMS}.10^{-6}$) [4] du dérivé totalement acétylé dans le deutériodiméthylsulfoxyde ne présente aucun signal correspondant aux protons H-6 et H-8. H-2′.6′ et H-3′.5′ donnent deux doublets (J 8 Hz) à 8,27 et 7,42, H-3 un singulet à 7,0. Sept protons des sucres apparaissent dans un massif entre 4,6 et 6, mais la région comprise entre 2,6 et 4,6 est ininterprétable. Les protons des groupements acétoxy apparaissent entre 2,6 et 1,6. OAc-5 : 2,52; OAc-7 : 2,45; OAc-4′ : 2,34. OAc des sucres : 2,07, 2,04, 1,99, 1,93, 1,84, 1,77 et 1,68.

Le spectre de masse est caractéristique d'un di-C-glycoside d'apigénine. Le pic moléculaire (M = 564) est absent et le premier pic observable est *m/e* 510 (M-3 H_2O), suivi de *m/e* 492 (M-4 H_2O), *m/e* 474 (M-5 H_2O), *m/e* 456 (M-6 H_2O). Le pic le plus important au-dessus de *m/e* 200 est situé à *m/e* 295 et correspond à l'ion (VI).

Ce schéma de fragmentation est tout à fait semblable à celui qui a été observé [5] pour la violanthine, di-C-glycoside d'apigénine extrait de *Viola tricolor* [6].

L'attribution de la position 6 au xylose résulte d'une part du fait que (IV) est le produit principal de la réaction. La C-xylosylation de la vitexine ne peut se faire qu'en position 6 et l'hydrolyse acide relativement brève du produit brut ne peut donner qu'une faible quantité de l'isomère xylosylé en 8.

D'autre part, la chromatographie des extraits butanoliques *avant hydrolyse acide* montre l'absence de l'isomère xylosylé en 8.

L'attribution de la configuration β et de la structure pyrannose repose sur les observations faites antérieurement dans l'étude de la C-glucosylation ([7]) et de la C-xylosylation ([8]) des dihydroxy-5.7 flavones.

Les fractions 50 à 58 contiennent un mélange de (IV) et de son isomère (V). La séparation des deux isomères a pu être obtenue par chromatographie sur papier à front perdu dans l'acide acétique 2 %. L'élution de la bande supérieure donne quelques milligrammes de C-*glucosyl*-6 C-*xylosyl*-8 *apigénine* (V) amorphe, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 272 et 332 nm (EtOH), 283, 311 (i) et 388 nm (EtOH + NaOAc), 280, 304, 342 et 388 nm (EtOH + $AlCl_3$), est très voisin de celui de (IV). Ses propriétés chromatographiques sont également très voisines. Sur « Whatman » n° 1 : R_f 0,25 dans BAW (4 : 1 : 5) ; 0,34 dans AcOH 2 % ; sur couche mince de gel de silice : R_f 0,15 (APEM).

En soumettant (IV) à un reflux de 2 h 30 mn dans HCl 4 N-MeOH 20 % (1 : 1), on obtient cinq taches nouvelles en chromatographie bidimensionnelle sur papier « Whatman » n° 1 dans BAW (4 : 1 : 5) et AcOH 2 %, dont la principale correspond à (V) et trois autres aux vicénines-4 et 5 et au produit de dégradation *c* décrits par Seikel ([1]) dans le traitement acide des vicénines-1 et 3. Dans les mêmes conditions, (V) donne également une tache correspondant à (IV) comme produit principal d'isomérisation. (IV) et (V) sont donc interconvertibles par isomérisation acide.

Le comportement de nos produits (IV) et (V), en chromatographie bidimensionnelle sur papier d'une part, vis-à-vis de l'isomérisation acide d'autre part, étant tout à fait semblable à celui qui avait été décrit par Seikel ([1]) pour les vicénines-1 et 3, nous avons donc entrepris l'isolement des vicénines témoins du bois de *Vitex lucens*.

Après séparation de la vitexine et précipitation des dérivés de la lutéoline par l'acétate de plomb en milieu neutre, nous avons pu obtenir par chromatographie sur colonne de gel de silice une fraction riche en vicénines, dont la chromatographie sur couche mince de gel de silice dans APEM a permis de séparer les vicénines 2 (R_f 0,11), 3 (R_f 0,16) et 1 (R_f 0,19), mais en très faible quantité et il n'a pas été possible de les obtenir à l'état cristallisé.

Sur gel de silice dans APEM, comme sur papier « Whatman » n° 1 dans BAW (4 : 1 : 5) et AcOH 2 %, la vicénine-1 est superposable à la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 apigénine et la vicénine-3 à la C-glucosyl-6 C-xylosyl-8 apigénine, tandis que la vicénine-2 est superposable à la di-C-glucosyl-6.8 apigénine que nous avons précédemment synthétisée par C-glucosylation de la vitexine ([9]).

Ces résultats, joints à ceux de l'isomérisation acide de (IV) permettent de penser que les vicénines-1 et 3 de *Vitex lucens* sont bien des C-xylosyl C-glucosylapigénines.

En conclusion, la xylosylation de la vitexine nous a permis d'obtenir la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 apigénine et la C-glucosyl-6 C-xylosyl-8 apigénine dont les propriétés chromatographiques et l'isomérisation acide sont respectivement identiques à celles des vicénines-1 et 3 de *Vitex lucens*.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.

(2) J. Chopin et M. L. Bouillant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 222.

(3) Ce bois nous a été fourni par M. E. Murphy, New-Zealand Forest Service, Auckland.

(4) Dû à T. J. Mabry, Austin, Texas, U. S. A.

(5) P. Düll, *Thèse de Doctorat*, Université Louis Maximilien, Munich, 1970, p. 37.

(6) L. Hörhammer, H. Wagner, L. Rosprim, T. Mabry et H. Rösler, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1707.

(7) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.

(8) J. Chopin, M. L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 69.

(9) J. Chopin, B. Roux, M. L. Bouillant, A. Durix, A. d'Arcy, T. J. Mabry et H. Yoshioka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 980.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard
Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du comportement d'organométalliques vis-à-vis de l'iminocarbonate* $C_6H_5-N=C(OC_2H_5)_2$. Note (*) de **Jacques Pornet** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Les organométalliques α-éthyléniques (M = Zn, Mg, Li), les organolithiens saturés et phényliques agissent dans de bonnes conditions sur l'iminocarbonate $C_6H_5-N=C(OC_2H_5)_2$ pour conduire principalement à des imino-éthers

$$C_6H_5-N=C(R)-OC_2H_5$$

et à des amines $C_6H_5-NH-C(R)_3$, l'obtention de cétimines $C_6H_5-N=C(R)_2$ n'étant observée que dans quelques cas des séries saturée et phénylique.

Faisant suite à l'étude du comportement d'organométalliques vis-à-vis de l'imino-éther $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ et de l'amidine

$$C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2 \quad [(^8), (^9)],$$

nous avons envisagé l'étude du comportement d'organométalliques α-éthyléniques, saturés et phényliques vis-à-vis de l'iminocarbonate

$$C_6H_5-N=C(OC_2H_5)_2 \quad (^1).$$

Lorsqu'on fait agir un excès d'organométallique R—M sur un iminocarbonate on peut envisager les réactions successives suivantes :

$$R-M + C_6H_5-N=C(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5-N(M)-C(R)(OC_2H_5)-OC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5-N=C(R)-OC_2H_5$$

$$R-M + C_6H_5-N=C(R)-OC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5-N(M)-C(R)(OC_2H_5)-R \longrightarrow C_6H_5-N=C(R)_2$$

$$R-M + C_6H_5-N=C(R)_2 \longrightarrow C_6H_5-N(M)-C(R)_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-NH-C(R)_3$$

Les expériences ont été généralement réalisées avec un rapport $R-M/C_6H_5-N=C(OC_2H_5)_2$ de 5, un chauffage à reflux du solvant de 1 h et une durée de contact à température ambiante de 16 h.

1. Organométalliques α-éthyléniques [M = Zn (²), Mg (³), Li (⁴), (⁵), (⁶)].

1° $CH_2=CH-CH_2-M$: L'action de ces organométalliques sur l'iminocarbonate conduit exclusivement à l'amine $C_6H_5-NH-C(CH_2-CH=CH_2)_3$ avec de bons rendements [61 % avec le bromure d'allyl-zinc, 93 % avec

le bromure d'allyl-magnésium, 67 % avec l'allyl-lithium préparé selon Eisch ([4]), 60 % avec l'allyl-lithium préparé selon Seyferth ([6])].

Remarquons que, d'après sa structure, cette amine correspond théoriquement à l'action de $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}M$ sur une cétimine β-éthylénique $C_6H_5{-}N{=}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2$, composé dérivant d'une cétone β-éthylénique très difficile à préparer.

En outre, nous avons observé une réaction secondaire dans le cas de l'organozincique, le bromure d'allyl-zinc s'additionnant à l'une des doubles liaisons de l'amine lorsque l'on prolonge le temps de chauffage des réactifs :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr + C_6H_5{-}N{=}C\,(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{\Delta\ 15\ h} \begin{cases} C_6H_5{-}NH{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_3 & 61\ \% \\ C_6H_5{-}NH{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH_2 & 12\ \% \end{cases}$$

Cette addition était prévisible, compte tenu des résultats analogues obtenus avec des amines β-éthyléniques [([7]), ([10])].

2° $R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}M$ [M = Zn, Mg, Li ([5])] ($R = CH_3$, C_2H_5) : Dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées pour les organométalliques dérivant du bromure d'allyle, nous avons observé les faits suivants :

— les organozinciques conduisent uniquement à l'imino-éther A, de structure correspondant à une transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

A. $C_6H_5{-}N{=}C\,(OC_2H_5){-}CH\,(R){-}CH{=}CH_2$ $\begin{cases} R = CH_3, & \text{Rdt } 66\ \%, \\ R = C_2H_5, & \text{Rdt } 40\ \%. \end{cases}$

Le produit A a été à nouveau traité par un excès d'organozincique; après un chauffage à reflux du solvant pendant 1 h et contact de 16 h à température ambiante, on retrouve le produit A inaltéré;

— les organomagnésiens et organolithiens conduisent à ce même imino-éther A ainsi qu'à un mélange d'amines B, C, D et E (*voir* tableau) :

B. $C_6H_5{-}NH{-}C\,(CH\,(R){-}CH{=}CH_2)_3$

C. $C_6H_5{-}NH{-}C\,(CH\,(R){-}CH{=}CH_2)_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}R$

E. $C_6H_5{-}NH{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH{-}R)_3$

D. $C_6H_5{-}NH{-}C\,(CH_2{-}CH{=}CH{-}R)_2{-}CH\,(R){-}CH{=}CH_2$

TABLEAU

Organométalliques	A Rdt %	Amines Rdt %	B %	C %	D %	E %
$R = CH_3$ M = Mg.......	50	21	–	40	40	20
$R = CH_3$ M = Li........	5	20	10	40	40	10
$R = C_2H_5$ M = Mg.......	28	34	–	–	25	75
$R = C_2H_5$ M = Li........	39	29	–	–	60	40

Ces résultats montrent qu'il est plus facile d'atteindre le stade amine avec les organométalliques dérivant du bromure d'allyle qu'avec les organométalliques α-éthyléniques substitués : en effet, avec ces derniers, il est possible d'isoler une quantité importante d'imino-éther correspondant au premier stade de la réaction. On peut également remarquer que les pourcentages des composés B, C, D et E dans le mélange varient nettement en fonction de la nature de R et de la nature du métal.

2. Organométalliques saturés (M = Mg, Li).

1° $n\,C_4H_9—M$: L'action du bromure de *n*-butyl-magnésium conduit uniquement à l'imino-éther $C_6H_5—N=C\,(C_4H_9)—OC_2H_5$ avec un faible rendement (21 %) tandis que dans des conditions expérimentales analogues, le *n*-butyl-lithium conduit à un mélange de cétimine F (Rdt 11 %) et d'amine G (Rdt 77 %) :

F. $C_6H_5—N=C\,(C\,(C_4H_9)_2$ G. $C_6H_5—NH—C\,(C_4H_9)_3$

2° $(CH_3)_2CH—M$: Le bromure d'isopropylmagnésium, dans les conditions expérimentales utilisées, semble sans action sur l'iminocarbonate tandis que dans des conditions expérimentales analogues, l'isopropyllithium conduit, à un mélange d'imino-éther H (Rdt 59 %), de cétimine I (Rdt 13 %) et d'amine L (Rdt 8 %) :

H. $C_6H_5—N=C\,(CH\,(CH_3)_2)—OC_2H_5$ I. $C_6H_5—N=C\,(CH\,(CH_3)_2)_2$
L. $C_6H_5—NH—C\,(CH\,(CH_3)_2)_3$

3° $(CH_3)_3C—MgCl$: Le chlorure de tertiobutyl-magnésium semble sans action sur l'iminocarbonate, même après un chauffage des réactifs à reflux du solvant pendant 12 h.

Il semble donc qu'en série saturée, les organomagnésiens soient peu réactifs vis-à-vis de l'iminocarbonate. Les organolithiens, dans les mêmes conditions expérimentales, sont nettement plus réactifs.

3. Organométalliques phényliques. — Le bromure de phénylmagnésium agit sur l'iminocarbonate en conduisant uniquement à l'imino-éther J (Rdt 78 %) même en augmentant le temps de chauffage des réactifs, à reflux du solvant, de 1 à 6 h. Le phényl-lithium, dans les conditions opératoires généralement utilisées dans ce travail conduit à un mélange d'imino-éther J (Rdt 40 %) et de cétimine K (Rdt 25 %) :

J. $C_6H_5—N=C\,(C_6H_5)—OC_2H_5$ K. $C_6H_5—N=C\,(C_6H_5)_2$

Un chauffage prolongé mène uniquement à l'amine $C_6H_5—NH—C\,(C_6H_5)_3$ (Rdt 50 %).

On observe donc également dans le cas des organométalliques phényliques, une réactivité plus grande vis-à-vis de l'iminocarbonate, pour l'organolithien que pour l'organomagnésien.

CONCLUSION. — Les organométalliques sont donc susceptibles d'agir sur l'iminocarbonate $C_6H_5-N=C(OC_2H_5)_2$ pour conduire à des structures difficilement accessibles par ailleurs :

— la réaction est facile avec les organométalliques α-éthyléniques et conduit, soit uniquement au stade amine (organométalliques dérivant du bromure d'allyle), soit à un mélange imino-éther, amines (organométalliques α-éthyléniques substitués);

— la réaction a lieu également dans de bonnes conditions pour les organolithiens saturés et phényliques; par contre, elle est moins facile avec les organomagnésiens correspondants qui conduisent uniquement au stade imino-éther.

Cependant, d'une manière générale, les organométalliques semblent être moins réactifs vis-à-vis de l'iminocarbonate que vis-à-vis de l'imino-éther $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ et de l'amidine $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$ [(8), (9)].

Remarque. — La structure des produits obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) Pour la préparation, *voir* H. TIECKELMANN et H. W. POST, *J. org. Chem.*, 13, 1948, p. 268.
(2) Pour la préparation, *voir* M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(3) Pour la préparation, *voir* W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2441.
(4) Pour la préparation, *voir* J. J. EISCH et A. M. JACOBS, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 2145.
(5) Pour la préparation, *voir* PH. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4156.
(6) Pour la préparation, *voir* D. SEYFERTH et M. A. WEINER, *Org. Syn.*, 41, 1961, p. 30.
(7) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.
(8) J. PORNET et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 381.
(9) J. PORNET et L. MIGINIAC, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5169.
(10) B. MAUZÉ, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1225.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de préparation de diacides.* Note (*) de M. **Benjamin Angelo**, transmise par M. Henri Normant.

La condensation des dianions du type : $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{O}$ obtenus aisément par l'intermédiaire des systèmes « hydrocarbures aromatiques-métaux alcalins », avec les dihalogénoalcanes $X_2(CH_2)_n$, conduit régulièrement aux diacides correspondants :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}}-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle R}{C}}-R'$$

avec de bons rendements. C'est une voie d'accès directe et rapide.

Les acides possédant en α de la fonction carboxylique un méthylène, conduisent à l'aide des systèmes « hydrocarbures aromatiques-métaux alcalins » aux dianions correspondants [(1), (2), (3)]

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{O} \qquad R = R' = H \text{ ou } CH_3, C_2H_5, C_3H_7 \ldots C_7H_{15} \ldots C_6H_5, \ \ldots$$

En plus de leur grande réactivité vis-à-vis de différentes fonctions carbonylées, ils réagissent normalement sur les deux extrémités des dihalogénoalcanes. Il est remarquable de constater, que leur caractère basique se manifeste d'une manière très limitée dans les réactions d'élimination, telles que les déshydrohalogénations. Cela peut expliquer en partie les rendements élevés en diacides.

$$2.\ \underset{\text{dianon stable}}{\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{O}} + 1.\ X(CH_2)_nX \rightarrow 1.\ \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle COOH}{C}-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle R}{C}}-R',$$

$$X = Br; \qquad n = 2, 3, 4, \ldots, 6, \ldots, 12.$$

On a pu synthétiser ainsi les diacides de groupe :

adipique (diacides 1-6), pimélique (diacides 1-7), subérique (diacides 1-8), azélaïque (diacides 1-9), sébacique (diacides 1-10), thapsique (diacides 1-16).

Les deux facteurs principaux qui régissent en effet les réactions d'élimination d'hydracide à partir de dérivés halogénés sont la force de la base et la polarité du milieu réactionnel. On peut admettre raisonnablement que, d'une part nos dianions sont des bases relativement faibles, et que d'autre part, l'emploi comme cosolvant de l'hexane ou de l'éther de pétrole contribue en quelque sorte à diminuer la polarité du milieu, en défavorisant au maximum les substitutions parasites.

TABLEAU

Essai	Acide	Dihalogéno-alcane	Diacide obtenu	Constantes physiques	Rdt (%)
1	CH_3COOH	$Br(CH_2)_2Br$	Hexanedioïque-1.6 (acide adipique)	F 153° (Lit. 153°)	20,5
2	CH_3COOH	$Br(CH_2)_3Br$	Heptanedioïque-1.7 (acide pimélique)	F 104° (Lit. 105–106°)	50
3	CH_3COOH	$Br(CH_2)_4Br$	Octanedioïque-1.8 (acide subérique)	F 142° (Lit. 143°)	52
4	CH_3COOH	$Br(CH_2)_6Br$	Décanedioïque-1.10 (acide sébacique)	F 134–135° (Lit. 134°)	50
5	CH_3COOH	$Br(CH_2)_{12}Br$	Hexadécanedioïque-1.16 (acide thapsique)	F 124° (Lit. 124–125°)	52
6	CH_3CH_2COOH	$Br(CH_2)_4Br$	Diméthyl-2.7 octanedioïque-1.8 (acide α, α'-diméthylsubérique)	F 92 et 134° (Lit. 91–92 et 132–133°)	60
7	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$Br(CH_2)_3Br$	Diéthyl-2.6 heptanedioïque-1.7 (acide α, α'-diéthylpimélique)	*a.* forme solide (*) F 100° *b.* forme liquide	55,5
8	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$Br(CH_2)_4Br$	Diéthyl-2.7 octanedioïque-1.8 (acide α, α'-diéthylsubérique)	*a.* F 96–98° *b.* F 136–137°	78
9	$(CH_3)_2CH—COOH$	$Br(CH_2)_4Br$	Tétraméthyl-2.2.7.7 octanedioïque-1.8 (acide α, α, α', α'-tétraméthylsubérique)	F 132°	80
10	$C_6H_5CH_2COOH$	$Br(CH_2)_4Br$	Diphényl-2.7, octanedioïque-1.8 (acide α, α'-diphénylsubérique)	F 210°	95

(*) Nous avons isolé un produit solide à côté d'un liquide dont l'analyse élémentaire ainsi que les spectres infrarouge et RMN sont identiques. Nous sommes probablement en présence de deux formes isomères (racémique et méso) dont l'une serait solide et l'autre aurait un bas point de fusion.

Avec le dianion issu de l'acide acétique, on obtient les diacides normaux (non ramifiés). Avec les acides : propionique, butyrique, isobutyrique, pélargonique, phénylacétique, diphénylacétique, etc., on accède aux homologues de groupes de diacides énumérés plus haut.

Il faut attendre l'année 1926 pour trouver mentionnée dans la littérature la synthèse d'un bon nombre de diacides, et ce, sur l'instigation de Ruzicka qui avait commencé à cette époque l'étude de cyclanones à grands cycles [(4) à (7)].

Dans le tableau ci-dessus sont consignés nos résultats.

La facilité de l'emploi de notre méthode et sa souplesse permettent la synthèse d'un grand nombre de diacides, simples ou plus ou moins élaborés. A notre connaissance, aucune méthode de condensation directe d'un acide libre avec des dihalogénoalcanes, n'est signalée à ce jour. La méthode malonique, qui consiste à condenser un ester malonique sodé avec un dihalogénoalcane conduit dans un premier stade à l'ester tétracarboxylique, qui après saponification et décarboxylation conduira au diacide. De même, la méthode élaborant comme intermédiaire d'abord un dinitrile présente des inconvénients évidents (8).

Pour R différent de R′ on obtient des diacides avec deux centres d'asymétrie. Cela nous incite à envisager ultérieurement la possibilité d'une synthèse asymétrique de ces diacides. En effet, les conditions dans lesquelles nous opérons nous conduisent, pour R différent de R′, à un mélange d'une forme racémique et d'une forme inactive par constitution (forme méso). Dans quelques cas et à la suite de nombreux essais, nous avons pu séparer ces deux formes grâce à leur différence de solubilité dans l'hexane et le chloroforme. En effet, ces deux solvants se sont avérés très efficaces pour la séparation de ces deux formes géométriques (*voir* tableau, essais 6, 7, 8).

Avec le dibromoéthane, la réaction d'élimination devient importante. Le rendement en acide adipique se trouve diminué. Un mode opératoire est à l'étude pour limiter dans la mesure du possible cette réaction parasite.

Les diacides obtenus ont été identifiés par recoupement avec les données de la littérature, par analyse centésimale, par spectrographie infrarouge et RMN (Appareil « Perkin-Elmer » R 12).

En conclusion, notre méthode de préparation de diacides présente des avantages sur les méthodes connues, par sa simplicité, par sa rapidité et par sa généralité. D'autre part, un bon nombre de dihalogénoalcanes sont devenus des produits commerciaux courants, ce qui augmente encore son intérêt.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) B. Angelo, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1471.
(2) B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1848.
(3) B. Angelo, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 865.
(4) Chuit et coll., *Helv. Chem. Acta*, 9, 1926, p. 264; 12, 1929, p. 850.
(5) Fairweather, *Chem. Zentr.*, I, 1926, p. 1391; II, 1926, p. 188.
(6) Ruzicka et coll., *Helv. Chem. Acta*, 11, 1927, p. 496; 1927, p. 670 et 1174.
(7) Ruzicka et Stoll, *Helv. Chem. Acta*, 16, 1933, p. 493.
(8) F. Salmon-Legagneur, C. Neveu et E. Marchand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2596.

Laboratoire de Synthèse organique,
Université Paris VI,
Équipe de Recherches associée
au C. N. R. S.,
11, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rotation empêchée autour des liaisons* C—N *dans la thiourée et la sélénourée.* Note (*) de Mme **Marie-Louise Filleux-Blanchard** et Mlle **Annie Durand**, présentée par M. Henri Normant.

Une barrière rotationnelle autour des liaisons C—N est observée dans la sélénourée et la thiourée. Des informations sont ainsi obtenues sur les effets de la substitution soufre-sélénium.

L'étude comparative des groupements carbonyle et thiocarbonyle a été effectuée dans plusieurs cas [(1) à (4)]. L'observation de processus de rotation empêchée dans la sélénourée $NH_2—CSe—NH_2$ et la thiourée correspondante fournit des informations sur les effets de la substitution du soufre par le sélénium et les faits observés sont en accord avec les résultats obtenus par ailleurs dans la série des amides (thio et séléno) [(5), (6)].

Les mesures RMN ont été réalisées à l'aide du spectrographe « Varian » A 60 A. Dans le domaine des basses températures ($< 250^oK$) il apparaît un premier processus, attribuable à un échange intramoléculaire des deux raies NH (apparemment la relaxation quadrupolaire ^{14}N ne perturbe pas les phénomènes) et, au-dessus de 250°K, nous observons un second processus, probablement en relation avec un échange intermoléculaire. En effet, dans des conditions similaires, ce dernier mécanisme apparaît aux alentours de 300°K dans la N-méthylthiourée. L'ensemble des faits observés est très similaire à ceux mis en évidence dans le cas des anilines (7).

Les résultats *sont groupés dans le tableau :*

— Les raies NH sont déplacées vers les champs faibles dans le cas de la sélénourée ($\Delta\delta = 0,4.10^{-6}$);

— l'étude de la N-méthylthiourée (4) permet d'attribuer le signal situé vers les champs faibles au proton NH *cis* (par rapport au groupement CS). Il semble que la substitution du soufre par le sélénium ne modifie pas la position relative des raies (5);

— les valeurs de ΔG^* Tc (enthalpie libre d'activation) différent de 1 kcal/mole et ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus dans le cas des amides (5).

(A) H╲N—C(=X)—N—H (A)
(B) H╱ (B) H╱

$\delta \times 10^6$ ($\pm$ 0,1) dans le méthanol ($T \simeq 200^oK$) :

	δ_A	δ_B	Tc ($\pm$ 3°K)	ΔG^* Tc ($\pm$ 0,2 kcal/mole)	ΔH^* ($\pm$ 2 kcal/mole)	ΔS^* ($\pm$ 4 cal/mol.deg)
X = S..	7,60	7,40	227	11,3	9,9	—6
X = Se.	7,9	7,8	239	12,4	imprécis	–

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) R. C. Neumann Jr et L. B. Young, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2570.
(2) J. Sandstrom, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2318.
(3) M.-L. Filleux-Blanchard, G. Bignebat, F. Clesse et G.-J. Martin, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 981.
(4) M.-L. Filleux-Blanchard et A. Durand, *Org. Mag. Resonance*, 3, 1971, p. 187.
(5) K. A. Jensen et J. Sandstrom, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 1911.
(6) G. Schwenker et H. Rosswag, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4237.
(7) M.-L. Filleux-Blanchard, J. Fieux et J.-C. Halle, *Chem. Comm.*, 1971, p. 851.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition dipolaire-1.3. Addition de quelques diazoalkanes sur le tétrolate d'éthyle et le phénylpropiolate de méthyle.* Note (*) de Mme **Lorette Aspart-Pascot** et M. **Jean Bastide**, présentée par M. Henri Normant.

La cycloaddition de quelques diazoalkanes (diazométhane, diazoéthane, phényldiazométhane, diphényldiazométhane) sur le tétrolate d'éthyle et le phénylpropiolate de méthyle est étudiée. On obtient, dans tous les cas, les deux sens d'addition possibles. Ces résultats sont analysés à partir d'un état de transition non plan. Le diphényldiazométhane présente une réactivité particulière.

L'étude de la cycloaddition du diazométhane sur les alcynes a déjà retenu notre attention [(1), (2)]. Nous avons étendu cette réaction à la cycloaddition de quelques diazoalkanes (diazoéthane, phényldiazométhane, diphényldiazométhane). Nous avons choisi deux acétyléniques qui semblaient être caractéristiques de deux groupes : tétrolate d'éthyle qui donnait avec le diazométhane un seul sens d'addition (3) et phénylpropiolate de méthyle qui conduisait au contraire à deux sens d'addition [(1), (3)].

Nous avons repris la réaction du diazométhane sur le tétrolate d'éthyle et nous avons observé contrairement à ce qui était décrit (3) deux sens d'addition :

$$CH_3-C\equiv C-CO_2Et \xrightarrow{CH_2N_2}$$

CH_3, CO_2Et, N, N, H — 40 %

\+ CH_3, CO_2Et, N, N, CH_3 — 30 %

\+ CH_3, CO_2Et, N, N, CH_3 — 10 %

\+ CH_3, CO_2Et, N, H, N — 20 %

Grâce à l'étude du spectre brut de résonance magnétique nucléaire et la chromatographie sur colonne de silice nous avons pu mettre en évidence le méthyl-3 (5) éthoxycarbonyl-4 pyrazole.

Les différents diazoalkanes nous ont conduits aux résultats suivants (nous avons porté dans ce tableau les résultats déjà connus).

L'identification des différents pyrazoles est réalisée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et par voie chimique.

TABLEAU I

$$R-C\equiv C-R' + \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CN_2 \longrightarrow \text{A} + \text{B}^{*}$$

		A (%)	B (%)	Réf.
$R = CH_3$, $R' = CO_2Et$	$R_1 = R_2 = H$	I_A 80 ([a])	I_B 20	([3]) (**)
	$R_1 = H$, $R_2 = CH_3$	II_A 64	II_B 36	
	$R_1 = R_2 = CH_3$	III_A 15	III_B 85	([4])
	$R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$	IV_A 76	IV_B 24	
	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	V_A 64	V_B 36	
$R = C_6H_5$, $R' = CO_2CH_3$	$R_1 = R_2 = H$	VI_A 53 ([b])	VI_B 47	
	$R_1 = H$, $R_2 = CH_3$	VII_A 40 ([c])	VII_B 60	
	$R_1 = R_2 = CH_3$	VIII_A 30	VIII_B 70	([5])
	$R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$	IX_A 25-30	IX_B 70-75	([6])
	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	X_A 38	X_B 62	[([6]), ([7]) (***)]

(*) Dans le cas où R_1 ou $R_2 = H$ on isole le produit de réarrangement pyrazole.
(**) Van Auwers n'isole pas le produit d'addition inverse.
(***) Van Alphen ([7]) et Hüttel ([6]) n'ont obtenu qu'un seul dérivé.

([a]) Dont 40 % de dérivé N-méthylé;
([b]) Dont 24 % de dérivé N-méthylé;
([c]) Dont 12 % de dérivé N-éthylé.

TABLEAU II

Composés	F (°C)	RMN		Composés	F (°C)	RMN	
I_A	158	$\delta_{CH_3} = 2,21$; $\delta_H = 7,6$	DMSd6	I_B	50	$\delta_{CH_3} = 2,41$; $\delta_H = 7,91$	DMSd6
II_A	79-80	δ_{CH_3} 2,18; 2,21	$CDCl_3$	II_B	94	$\delta_{CH_3} = 2,46$	$CDCl_3$
IV_A	103	$\delta_{CH_3} = 2,38$	$CDCl_3$	IV_B	97	$\delta_{CH_3} = 2,18$	$CDCl_3$
V_A	Huile	$\delta_{CH_3} = 2,33$	DMSd6	V_B	87	$\delta_{CH_3} = 2,78$	DMSd6
VII_A	154	$\delta_{CH_3} = 2,21$; $\delta_{CO_2CH_3} = 3,75$	$CDCl_3$	VII_B	121	$\delta_{CH_3} = 2,15$; $\delta_{CO_2CH_3} = 3,69$	$CDCl_3$
IX_A	213	$\delta_{CO_2CH_3} = 3,70$	DMSd6	IX_B	175	$\delta_{CO_2CH_3} = 3,58$	DMSd6
X_A	120	$\delta_{CO_2CH_3} = 3,88$	DMSd6	X_B	103	$\delta_{CO_2CH_3} = 3,63$	DMSd6

Nous avons synthétisé d'une façon univoque les composés VII_A et IX_A par aromatisation des pyrazolines correspondantes.

Le pyrazole VII_B a été transformé en pyrazole IV_B par saponification et estérification.

L'identification des composés V_A, V_B, X_A et X_B est faite par transposition de la pyrazolénine et décarboxylation.

(8)

Les différents pyrazoles obtenus présentent des caractéristiques physiques en accord avec la structure proposée.

Si nous envisageons un état de transition non plan où le diazoalkane a une structure pliée (le diazoalkane est alors dans un plan perpendiculaire au plan de l'acétylénique),

nous voyons que l'encombrement stérique supplémentaire apporté par la présence d'un groupe R_1 différent de H doit être assez faible. Ceci

explique que l'orientation de l'addition des diazoéthane et phényldiazométhane est peu différente de celle du diazométhane.

Dans le cas des diazoalkanes disubstitués le diazo-2 propane donne avec les deux acétyléniques un sens inverse prépondérant d'une façon plus notable avec le tétrolate qu'avec le phénylpropiolate de méthyle. Il semble d'ailleurs que les interactions entre substituants de même nature alkyle-alkyle, phényle-phényle soient plus importantes que les interactions mixtes alkyle-phényle.

Les résultats obtenus avec le diphényldiazométhane paraissent plus difficiles à expliquer et il faudrait peut-être envisager une modification importante de la polarité de ce diazoalkane.

(*) Séance du 29 novembre 1971.

(1) J. Bastide et J. Lematre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3543.
(2) J. Bastide et J. Lematre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1336.
(3) K. Van Auwers et O. Ungemach, *Chem. Ber.*, 1933, p. 1205.
(4) A. C. Day et R. N. Inwood, *J. Chem. Soc.*, (c), 1969, p. 1065.
(5) M. Franck-Neumann et C. Bucheker, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 15.
(6) R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin et K. Franke, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1425.
(7) J. Van Alphen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 62, 1943, p. 485.
(8) R. Hüttel, K. Franke, H. Martin et J. Riedl, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1433.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Centre Universitaire,
66-Perpignan,
Pyrénées-Orientales.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques phényl et indolyl-5 tétrahydro-1.2.3.6 nicotinamides.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Jean Igolen** et Mme **Annie Kolb** (1), présentée par M. Jacques Tréfouêl.

L'obtention de phényl et indolyl-5 tétrahydro-1.2.3.6 nicotinamides est décrite à partir de bromobenzène et de bromo-5 indole.

La réaction de substitution arynique appliquée au bromo-5 indole nous a déjà permis de synthétiser des dérivés indoliques substitués sur les sommets 4 et 5 de l'indole par des groupements amine (2) ou terbutoxyle et hydroxyle (3) selon la nature de la base utilisée. A l'aide du carbanion approprié, nous avons aussi greffé en position 4 de l'indole les chaînes carbonées simples de l'acétonitrile et de l'acétone (3). D'autre part, des cyclisations aryniques, réalisées dans notre laboratoire, à partir de dérivés tétrahydronicotiniques substitués en position 6 avaient conduit aux assemblages BCD et ABCD du squelette lysergique [(4), (5)].

Nous avons pensé qu'une réaction arynique intermoléculaire effectuée entre un carbanion mésomère de type tétrahydronicotinique et le bromobenzène ou le bromo-5 indole pouvait nous permettre d'obtenir les composés de structure BD ou ABD.

1 2

L'intermédiaire déhydroaromatique est engendré par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide : le bromhydrate d'arécoline est ajouté directement pour former le carbanion mésomère sur le cycle tétrahydropyridinique. Pour 2 moles de dérivé bromé, nous avons employé 3 moles de bromhydrate d'arécoline, 13 moles d'amidure de potassium pour le bromobenzène et 15 pour le bromo-5 indole.

L'étude en chromatographie en phase gazeuse de la première réaction montre l'absence de bromobenzène et d'arécoline; il s'est surtout formé de l'aniline (50 %) et de la diphénylamine (25 %); la purification du mélange réactionnel permet d'isoler 7 % de méthyl-1 phényl-5 tétrahydro-1.2.3.6 nicotinamide **1** (F 91°, spectre ultraviolet $\lambda_{max} = 246$ nm, $\varepsilon = 12\,000$)

identique à un échantillon témoin obtenu par réduction de l'iodométhylate du phényl-5 nicotinamide [6] par le borohydrure de potassium dans le méthanol aqueux [7].

La même réaction appliquée au bromo-5 indole donne 20 % d'un mélange de méthyl-1 indolyl-5 tétrahydronicotinamides. Ces composés sont séparés du bromo-5 indole récupéré (30 %) et des aminoindoles (20 %) par chromatographie sur colonne de silice; par recristallisation du mélange dans l'éthanol, nous isolons seulement le méthyl-1 (indolyl-4')-5 tétrahydro-1.2.3.6 nicotinamide pur **2**, F 178-179° avec un rendement de 5 %.

La structure primaire de cet amide est démontrée par l'étude du spectre de RMN avant et après deutériation et par la présence dans le spectre de masse d'un pic correspondant au départ du groupe carboxamide.

La position de l'insaturation dans le cycle tétrahydropyridinique est déterminée par le spectre ultraviolet du produit (λ_{max} = 290-292 nm, ε = 8 750) qui est celui d'un vinylindole [8]. Par hydrogénation de la double liaison, nous obtenons le méthyl-1 (indolyl-4')-5 nipécotinamide, F 172-174° dont le spectre ultraviolet présente les caractéristiques d'un indole non conjugué (λ_{max} = 271, 277 et 288 nm; ε = 7 290, 7 280 et 5 460).

La substitution sur le sommet 4 du noyau indolique, mise en évidence par l'étude du spectre de RMN [9], est confirmée par la présence dans le spectre ultraviolet du nipécotinamide d'une bande d'absorption à 288 nm qui subirait un déplacement bathochrome d'au moins 5 nm pour un indole substitué en position 5.

La substitution arynique permet donc de greffer sur le sommet 5 d'un dérivé tétrahydronicotinique un noyau phényle ou indolyle et ouvre l'accès en une seule étape à des molécules dont la synthèse par d'autres méthodes aurait été très délicate.

(*) Séance du 22 novembre 1971.

(1) Ce travail constitue une partie de la Thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue le 24 juin 1970, par Mme Annie Kolb.

(2) M. Julia, Y. Huang et J. Igolen, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 110.
(3) J. Igolen et A. Kolb, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 54.
(4) M. Julia, F. Le Goffic, J. Igolen et M. Baillarge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1071.
(5) M. Julia, F. Le Goffic, J. Igolen et M. Baillarge, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1569.
(6) M. Julia, H. Pinhas et J. Igolen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2387.
(7) J. J. Panouse, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 260 et 1200.
(8) H. Plieninger, M. Hobel et V. Liede, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1618.
(9) J. Y. Lallemand et T. Bernath, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4091.

Service de Chimie thérapeutique,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75-*Paris*, 15e.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence d'acides de poids moléculaire élevé dans les triglycérides isolés des parois cellulaires de* Nocardia kirovani [1]. Note [*] de Mme **Marie-Jeanne Vacheron** et M. **Georges Michel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les parois de *Nocardia kirovani* renferment en faible quantité des triglycérides qui ont 2 molécules d'acides en C_{16} et C_{18} pour une molécule d'acide de poids moléculaire élevé. Les acides à haut poids moléculaire ont de 35 à 45 atomes de carbone, ils ont une chaîne linéaire tri- et tétraéthylénique et ils sont à nombre impair d'atomes de carbone. Les *Nocardia* étudiés jusqu'ici ne possédaient pas d'acides non hydroxylés supérieurs à C_{19}.

La présence de lipides dans les parois bactériennes a été mise en évidence dès 1952 par Salton [2]. Ils sont plus abondants dans les bactéries Gram-négatives, cependant les Corynebactéries [3], les Mycobactéries [4] et les *Nocardia* [5] sont également riches en lipides. Les parois de *Nocardia kirovani* renferment un pigment caroténoïdique [6], des nocardones, des acides nocardiques et des triglycérides [5]. Dans les triglycérides nous avons mis en évidence des acides inhabituels à haut poids moléculaire.

Les parois sont préparées par action des ultrasons sur les bactéries et purifiées par traitement à la trypsine. L'extraction par les solvants donne environ 17 % de lipides [7] fractionnés par chromatographie sur couches minces. L'une des fractions est constituée de triglycérides, l'hydrolyse donne du glycérol et un mélange complexe d'acides gras. L'analyse de ce mélange indique la présence d'acides de poids moléculaire moyen en C_{16}, $C_{18:1}$ avec, en plus faible proportion, C_{14} et C_{18} et d'acides de poids moléculaire élevé.

Ces derniers sont étudiés par spectrométrie de masse des esters méthyliques. On observe une série de pics situés entre $m/e = 528$ et 696 correspondant à des esters d'acides homologues de C_{35} à C_{45}, les représentants principaux sont à nombre impair d'atomes de carbone, ils sont tri- et tétraéthyléniques; l'insaturation est confirmée par le spectre de masse des esters hydrogénés. Le tableau donne les formules brutes des différents acides, le nombre de doubles liaisons et les pourcentages respectifs calculés d'après l'intensité des pics moléculaires.

Les acides à nombre impair d'atomes de carbone représentent environ 80 % du mélange, les plus abondants ont 37, 39 et 41 atomes de carbone. Le spectre ultraviolet des acides éthyléniques ne présente aucune absorption, ce qui exclut la présence de doubles liaisons conjuguées. La spectrométrie de masse des esters hydrogénés ne met en évidence aucune ramification à l'intérieur de la chaîne hydrocarbonée, cependant la présence d'un nombre impair d'atomes de carbone est en faveur d'acides ramifiés. Pour confirmer

la structure linéaire, les esters méthyliques sont réduits en hydrocarbures, ces derniers sont hydrogénés et étudiés par chromatographie gazeuse sur colonne de silicone « SE 30 à 300° » en présence d'hydrocarbures linéaires témoins. La mesure des temps de rétention montre que les hydrocarbures préparés à partir des esters appartiennent à la série des hydrocarbures linéaires, l'intensité des pics chromatographiques confirme la présence en quantité prépondérante des composés en C_{37}, C_{39} et C_{41}.

TABLEAU

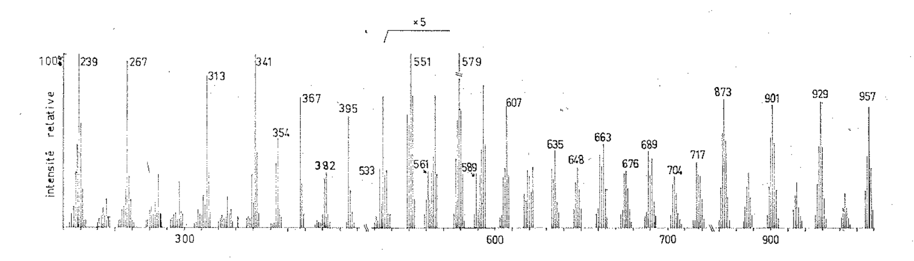
Identification des acides à haut poids moléculaire des triglycérides par spectrométrie des masse

Pic moléculaire de l'ester : *m/e*	Formule de l'acide	Nombre de doubles liaisons	Pourcentage
528	$C_{35}H_{62}O_2$	4	5
530	$C_{35}H_{64}O_2$	3	6
544	$C_{36}H_{66}O_2$	3	6
556	$C_{37}H_{66}O_2$	4	3
558	$C_{37}H_{68}O_2$	3	11,5
572	$C_{38}H_{70}O_2$	3	4
584	$C_{39}H_{70}O_2$	4	7
586	$C_{39}H_{72}O_2$	3	10
598	$C_{40}H_{72}O_2$	4	3
600	$C_{40}H_{74}O_2$	3	3
612	$C_{41}H_{74}O_2$	4	9
614	$C_{41}H_{76}O_2$	3	8,5
626	$C_{42}H_{76}O_2$	4	1,5
628	$C_{42}H_{78}O_2$	3	1,5
640	$C_{43}H_{78}O_2$	4	6,5
642	$C_{43}H_{80}O_2$	3	6
654	$C_{44}H_{80}O_2$	4	1
656	$C_{44}H_{82}O_2$	3	1
668	$C_{45}H_{82}O_2$	4	4
670	$C_{45}H_{84}O_2$	3	2

La nature linéaire de la chaîne carbonée a été également démontrée par oxydation chromique. L'absence d'acétone et de méthyléthylcétone dans les produits d'oxydation exclut l'hypothèse d'une ramification *iso* ou *anteiso*. Enfin la spectrométrie de RMN des esters méthyliques est en faveur d'une chaîne hydrocarbonée linéaire, le rapport des pics à $3{,}65.10^{-6}$ correspondant aux trois protons du groupement $O-CH_3$ et à $0{,}92.10^{-6}$ correspondant aux protons des groupements méthyle de la chaîne carbonée est voisin de 1, d'autre part ces derniers donnent un triplet, il y a donc un seul groupement méthyle dans la chaîne carbonée. La spectrométrie de masse, la chromatographie gazeuse des hydrocarbures provenant de la réduction des esters, l'oxydation chromique et la spectrométrie de RMN

sont en faveur d'une chaîne linéaire pour les acides de poids moléculaire élevé à nombre impair d'atomes de carbone.

Les triglycérides à haut poids moléculaire ont été étudiés par spectrométrie de masse avant et après hydrogénation. Le spectre des composés hydrogénés est plus simple que celui des glycérides naturels en raison du nombre plus faible d'acides gras après disparition des doubles liaisons. Ce spectre est représenté sur la figure.



La fragmentation des triglycérides a été étudiée par Ryhage et Stenhagen [8], Barber et coll. [9] et plus récemment par Lauer et coll. [[10], [11]]. Le spectre ne présente pas de pics moléculaires. Les pics des ions acyle provenant des acides de poids moléculaire moyen et des acides à haut poids moléculaire se trouvent à $m/e = 239$: $C_{15}H_{31}CO$; 267 : $C_{17}H_{35}CO$; 533 : $C_{36}H_{73}CO$; 561 : $C_{38}H_{77}CO$; 589 : $C_{40}H_{81}CO$. On observe les séries de pics (RCO + 74) à $m/e = 313, 341, 607, 635, 663$; (RCO + 115) à $m/e = 354$ 382, 648, 676, 704; (RCO + 128) à $m/e = 367, 395, 661, 689, 717$. Deux séries de pics (M—RCO) proviennent du départ de groupements acyle correspondant aux acides C_{37}, C_{39}, C_{41} pour les ions à $m/e = 551, 579,$ 607 et aux acides C_{16} et C_{18} pour les ions à $m/e = 873, 901, 929, 957$. Ces deux séries de pics montrent que deux hydroxyles du glycérol sont estérifiés par des acides en C_{16} et C_{18} et un seul hydroxyle par un acide en C_{37}, C_{39} ou C_{41}.

Des acides linéaires en C_{36} ont été trouvés dans *M. phlei* [12] mais les glycérides bactériens ont des acides de poids moléculaire plus faible en C_{16} et C_{18} ou des acides mycoliques [13]. Chez les *Nocardia* les acides non hydroxylés isolés jusqu'à présent possédaient au maximum 19 atomes de carbone [14], la présence d'acides polyéthyléniques linéaires et à nombre impair d'atomes de carbone dans *Nocardia kirovani* est donc tout à fait inhabituelle. Le problème de leur biogenèse et de leur rôle dans la paroi bactérienne reste posé.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) 21e Communication sur les constituants des *Nocardia*, 20e Communication : M. T. Maurice, M. J. Vacheron et G. Michel, *Chem. Phys. Lipids*, 7, 1971, p. 9.

(2) M. R. J. Salton, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 512.

([3]) Y. Mori, K. Kato, T. Matsubara et S. Kotani, *Biken J.*, 3, 1960, p. 139.
([4]) E. Lederer, *Pure and Applied Chem.*, 25, 1971, p. 135.
([5]) M. J. Vacheron, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Lyon, 1971.
([6]) M. J. Vacheron, N. Arpin, et G. Michel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 881.
([7]) M. Guinand, M. J. Vacheron et G. Michel, F. E. B. S. Letters, 6, 1970, p. 37.
([8]) R. Ryhage et E. Stenhagen, *J. Lipid Res.*, 1, 1960, p. 361.
([9]) M. Barber, O. T. Merren et W. Kelly, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1013.
([10]) W. M. Lauer, A. J. Aasen, G. Graff et R. T. Holman, *Lipids*, 5, 1970, p. 861.
([11]) A. J. Aasen, W. M. Lauer et R. T. Holman, *Lipids*, 5, 1970, p. 869.
([12]) C. Asselineau. H. Montrozier et J. C. Prome, *Europ. J. Biochem.*, 10, 1969, p. 580.
([13]) J. Defaye et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1301.
([14]) C. Bordet et G. Michel, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 613.

Laboratoire de Chimie biologique,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-TREIZIÈME.